

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА СИБИР-
СКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

Барсукова Марина Олеговна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ
КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРО-
ЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ**

02.00.01– неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор РАН
Дыбцев Данил Николаевич

Новосибирск – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1. Введение	9
1.2. Строение и свойства СОКП на основе карбоксилатных лигандов	12
1.3. Строение и свойства МОКП на основе сульфонатных лигандов	46
1.4. Строение скандий-органических координационных полимеров на основе N-оксидных лигандов	52
1.5. Выводы	54
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	55
2.1. Оборудование, реактивы и основные методы исследования.....	55
2.2. Методики синтеза и исследований	55
2.3. Методики синтеза.....	56
2.4. Подготовка образцов для сорбционных, люминесцентных и магнитных исследований	61
2.5. Методика проведения экспериментов по определению гидролитической стабильности соединений	62
ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	70
3.1. Синтез координационных полимеров на основе одного типа лиганда	72
3.1.1. Синтез и свойства МОКП на основе скандия.....	72
3.1.2. Синтез координационного полимера на основе магния(II) и 2,5-фурандикарбоной кислоты	85
3.1.3. Синтез и свойства координационных полимеров на основе 2,4-пиридиндикарбоновой кислоты	86
3.2. Синтез пористых координационных полимеров на основе двух типов лигандов	99
3.2.1. Структурообразующая роль гетероциклических соединений в синтезе МОКП на основе кадмия(II)	99
3.2.2. Влияние соотношения реагентов на структуру МОКП на основе Си(II)	103
3.2.3. Синтез и свойства МОКП на основе цинка(II), кадмия(II), кобальта(II) и гибких(бис)имидазольных мостиковых лигандов	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	122
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	124
БЛАГОДАРНОСТИ	137

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- Метод БЭТ (ВЕТ) – анализ изотерм адсорбции по уравнению С. Брунауэра, П. Эммета и Э. Теллера
- ГС – гидrolитическая стабильность
- ДМФА (DMF) – N,N-диметилформаид
- КХР – квантово-химические расчеты
- ЛС – люминесцентные свойства
- МОКП (MOF) – Metal-Organic Framework, металл-органические координационные полимеры
- МС – магнитные свойства
- РФА – рентгенофазовый анализ
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- СОКП – скандий-органические координационные полимеры
- СС – сорбционные свойства
- ТГА – термогравиметрический анализ
- IAST – Ideal Adsorption Solution Theory, теория идеальной адсорбции растворов
- bImB – 1,4-бис(имидазол-1-ил)бутан
- bImP – 1,5-бис(имидазол-1-ил)пропан
- bImH – 1,6-бис(имидазол-1-ил)гексан
- H₂bdc – терефталевая кислота
- H₂bpdc – 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота
- H₂fdc – 2,5-фурандикарбоновая кислота
- H₂pdc – 2,4-пиридиндикарбоновая кислота
- H₂pzc – 2,5-пиразиндикарбоновая кислота
- H₂sdc – 4,4'-стильбендикарбоновая кислота
- im – имидазол

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Металл-органические координационные полимеры или metal-organic framework (МОКП, MOF) – это класс кристаллических координационных соединений с 1-, 2-, 3-мерной структурой, состоящей из металлических ионов или кластеров, связанных органическими линкерами. Большая площадь внутренней поверхности, низкая плотность и возможность химической функционализации делают эти соединения перспективными материалами для гетерогенного катализа, создания сенсоров, хранения газов и разделения. Особое место занимает использование пористых координационных полимеров для селективной сорбции углекислого газа из промышленных выбросов или очистки природного газа от примесей, так как их наличие в газовом топливе снижает его калориметрические характеристики. Кроме того, материалы на основе пористых координационных полимеров могут быть использованы для компактного хранения водорода – топлива будущего. Благодаря этому потенциалу, химия пористых МОКП является быстроразвивающейся областью современной науки, исследования по этой теме ведутся во многих ведущих лабораториях по всему миру.

Использование гетероциклических лигандов для синтеза МОКП позволяет создавать пористые материалы, которые содержат гетероатомы N, O, S на поверхности каналов координационного полимера. В научной литературе неоднократно показано, что гетероатомы являются эффективными сорбционными центрами за счет увеличения энергии невалентных взаимодействий между молекулами газа-«гостя» и каркаса-«хозяина». Таким образом, лиганд может играть роль сорбционного центра.

Роль металла в свою очередь сводится не только к структурообразующей функции, а также оказывает влияние и на функциональные свойства МОКП. Большинство работ по теме МОКП посвящено синтезу координационных полимеров, построенных на основе катионов переходных металлов, таких как Zn(II), Cu(II), Cd(II), Cr(III) и Fe(III). Несмотря на интересные сорбционные, каталитические, люминесцентные, магнитные и другие свойства, пористые МОКП, как класс сорбентов, обладают существенным недостатком, сдерживающим их применение на практике. Прежде всего, это, как правило, невысокая гидролитическая и термическая стабильность данных соединений. Устойчивость координационных полимеров к воде имеет решающее значение для перспективной области применений МОКП: разделения газов-отходов крупнотоннажного химического производства или компонентов природного газа, содержащих помимо углекислого газа еще и значительные количества водяного пара. Именно поэтому только эффективных сорбционных свойств недостаточно для фильтрации реальных промышленных смесей: необходимо, чтобы сорбент был устойчив в атмосфере влажного газа в течение многократных циклов сорбции/десорбции. Кроме того, большинство промышленно важных технических процессов проходят при повышенных температурах, поэтому долговременная термическая стабильность МОКП не менее важна. В этой связи роль металлического центра и природа координационного связывания металл-лиганд должна стать определяющей в регулировании устойчивости МОКП. В частности, скандий(III) является удачным примером оксофильного катиона, образующего прочные гидролитически стабильные карбоксилатные комплек-

сы, которые, благодаря отсутствию окислительных свойств Sc(III), не склонны претерпевать ранний термолиз. При этом адсорбция может проходить преимущественно на органических лигандах и, в частности, на гетероатомах. Такой синергический подход в МОКП на основе скандия и гетероциклических лигандов позволит совместить в одном соединении целый ряд ценных функциональных свойств.

Настоящая работа направлена на разработку методов синтеза, установление строения новых пористых координационных полимеров на основе гетероциклических лигандов и изучение их сорбционных, люминесцентных и других свойств.

Степень разработки темы исследования

Синтез и исследование свойств МОКП является так называемой «горячей точкой» современной химии. Данной тематике посвящены множество оригинальных статей и обзоров в самых высоко цитируемых научных журналах. Число статей по данной тематике растет каждым годом. Нередко объектами публикаций являются МОКП на основе гетероциклических лигандов, а основное внимание в статье уделено обсуждению влияния гетероатомов в лигандах на функциональные свойства получаемых материалов. Однако существует лишь несколько примеров работ, посвященных синтезу МОКП на основе катионов скандия и гетероциклических лигандов. Эти соединения показывают себя как интересные объекты исследования и обладают редким для большинства МОКП свойством гидролитической стабильности.

Целью данной работы является синтез и определение кристаллической структуры новых МОКП на основе гетероциклических лигандов, разработка методик синтеза стабильных координационных полимеров и изучение сорбционных и люминесцентных свойств полученных координационных полимеров.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

1. синтез и определение структуры новых МОКП на основе гибких имидазолильных лигандов, изучение их сорбционных и люминесцентных свойств;
2. синтез и определение структуры новых МОКП на основе 2,4-пиридиндикарбоновой кислоты, 2,5-пирозиндикарбоновой кислоты и 2,5-фурандикарбоновой кислоты. Изучение сорбционных и люминесцентных свойств полученных соединений;
3. определение термической и гидролитической стабильности МОКП с катионами Sc(III), изучение их сорбционных свойств.

Научная новизна работы

Экспериментально показано, что изоструктурные координационные полимеры $[Mn_3(Hpdc)_2(pdc)_2]$ и $[Mg_3(Hpdc)_2(pdc)_2]$ (H_2pdc – 2,4-пиридиндикарбоновая кислота) являются перманентно пористыми и обладают различным по характеру изотерм сорбционным поведением по отношению к CO_2 . Различие в форме изотерм связано со спецификой взаимодействия молекул гостей и с каркасом и самоорганизацией гостевых молекул в каркасе «хозяина».

Получен ряд люминесцирующих МОКП на основе цинка, кадмия и гибких имидазольных лигандов различной длины. Показано, что для МОКП на основе терефталатного и имидазолильного линкера спектры люминесценции содержат две компоненты, соответствующие внутренней люминесценции каждого из лигандов, причем соотношение этих компонент зависит от длины алкильного мостика в лиганде. При использовании 4,4'-стильбендикарбоновой кислоты получены интенсивно люминесцирующие пористые МОКП, демонстрирующие высокие квантовые выходы.

Получен и структурно охарактеризован ряд координационных полимеров на основе скандия(III) и карбоксилатных лигандов. Показана, что структура и стабильность получаемых соединений зависит от доли воды в смеси растворителей и температуры проведения синтеза. Для каркаса с 2,5-пирозиндикарбоновой кислотой показана возможность сорбции паров воды и селективной сорбции оксидов углерода(IV) и азота(I) по сравнению с другими газами.

В рамках проведенных исследований получено 22 новых координационных полимера, определена их кристаллическая структура, стабильность в различных условиях, изучена активация, сорбционные и люминесцентные свойства.

Практическая значимость работы

- Разработка методик синтеза, установление строения координационных полимеров и соединений включения на их основе является вкладом в фундаментальные знания в области неорганической и супрамолекулярной химии;
- Металл-органические каркасы на основе цинка(II) и кадмия(II) проявляют люминесцентные свойства с высокими значениями квантовых выходов;
- Высокие значения факторов селективности для некоторых пористых координационных полимеров, полученных в работе, позволяют рассматривать их в качестве перспективных сорбентов для разделения газовых смесей и селективной сорбции паров;
- Высокая гидролитическая и термическая стабильность координационных полимеров на основе Sc(III) делает их перспективными сорбентами для использования в условиях высокой влажности и повышенной температуры.

Методология и методы диссертационного исследования

Синтез координационных полимеров проводился в растворе при нагревании или в сольвотермальных условиях в запаянных ампулах или сосудах с завинчивающейся крышкой. В результате синтеза были получены кристаллические образцы, которые изучались разнообразными физико-химическими методами: рентгеноструктурного анализа монокристаллов для установления строения полученных соединений; рентгенофазового анализа для установления фазовой чистоты полученных соединений; термического анализа для установления термической стабильности и количества гостевых молекул в кристаллах; элементного анализа для подтверждения чистоты образцов и установления эмпирической формулы полученных соединений. Гидролитическая стабильность получаемых МОКП определялась выдерживанием образцов полученных соединений в водной среде при различных значениях pH (от 0 до 14). Вывод о сохранении структуры координационного по-

лимера был сделан на основании данных РФА. Для удаления гостевых молекул из пористых координационных полимеров использовалась замена гостевых молекул на метанол или ацетон с последующим нагреванием под вакуумом. Вывод о стабильности координационного полимера при активации был сделан на основании данных РФА, ИК спектров и химического анализа. Анализ площади поверхности и внутреннего объема перманентно пористых координационных полимеров проводился на сорбтометре с волюмометрическим методом определения адсорбированного газа. Площадь внутренней поверхности пористых соединений рассчитана по методу БЭТ. Расчет факторов селективности проводился по теории идеальной адсорбции газов (IAST). Квантово-химические расчеты для пористых каркасов проводились по теории функционала плотности (DFT). Исследование магнитных свойств соединений проводили методом ЭПР и по изменению эффективного магнитного момента при понижении температуры.

Положения, выносимые на защиту:

- Методики синтеза, строение и характеристика различными физико-химическими методами новых МОКП на основе гетероциклических лигандов.
- Результаты по данным фотолюминесцентных свойств соединений на основе цинка и кадмия.
- Результаты по данным сорбционных экспериментов микропористых координационных полимеров по отношению к углекислому газу, азоту, метану и водороду.
- Определение термической и гидролитической стабильности микропористых координационных полимеров на основе Sc(III).

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, решение и уточнение кристаллических структур полученных соединений выполнены самостоятельно либо совместно с к.х.н. Д. Г. Самсоненко. Проведение и обработка данных сорбционных экспериментов выполнено совместно с к.х.н. К. А. Коваленко. Обсуждение полученных результатов и подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 8 конференциях: Japan – Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure (Сендай, Япония, 2015); III Школа – конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM – 2015 (Бердск, Россия, 2015); Конкурс – конференция молодых ученых, посвященная чл.-к. АН, профессору Георгию Борисовичу Бокию (Новосибирск, Россия, 2015); International Workshop on Porous Coordination Compounds IWPCS 2016 (Алтай, Россия, 2016 г); Конкурс – конференция молодых ученых, посвященная 80-летию со дня рождения Евгения Владимировича Соболева (Новосибирск, Россия, 2016);

IV Школа – конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM – 2017 (Новосибирск, Россия, 2017); The 6th Asian Conference on Coordination Chemistry ACCC6 (Мельбурн, Австралия, 2017); The 2nd European Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers, EuroMOF 2017 (Делфт, Нидерланды, 2017).

Публикации

Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях, две из которых в отечественных рецензируемых изданиях, две в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 8 докладов.

Степень достоверности результатов исследований

Результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых журналах, доложены на конференциях международного уровня и признаны достоверными. Данные полученные различными методами согласуются между собой и с литературными данными, опубликованными для похожих систем.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Объектами исследования диссертации являются металл-органические координационные полимеры. Работа включает в себя синтез, определение их кристаллического строения и свойств различными физико-химическими методами. Результаты, полученные в ходе работы, соответствуют области исследования специальности «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 137 страницах, содержит 114 рисунков, 10 схем и 7 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), обсуждения полученных результатов (гл. 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы (173 наименования).

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), в рамках проектов РФФИ (17-53-16015, 17-43-543116, 16-33-00520), РФФИ (14-23-00013), Гранта Правительства Российской Федерации (Мегагрант 14.Z50.31.0006). Исследование было поддержано стипендией Президента РФ (2018-2020) и стипендией Правительства Новосибирской области (2017).

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Введение

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) — это класс кристаллических координационных соединений с 1-, 2-, 3-мерной периодичной структурой, состоящей из катионов металлов или кластеров, связанных органическими линкерами. Большая площадь поверхности, регулярная кристаллическая структура, широкие возможности химической функционализации делают эти соединения перспективными материалами для хранения газов и селективного разделения молекул, создания сенсоров, ионных проводников и т.д. Некоторые МОКП хорошо подходят для использования в качестве гетерогенных катализаторов, так как имеют внутри каналов и нанополостей доступные реакционно-способные центры, например, координационно ненасыщенные катионы металлов, проявляющие сильную Льюисовскую кислотность. Химия МОКП является быстроразвивающейся областью современной науки, исследования по этой теме ведутся во многих ведущих научных лабораториях по всему миру, свидетельством чему является взрывообразный рост числа публикации, обзоров и книг в последнее десятилетие.

Большинство научных работ по теме МОКП посвящено синтезу координационных полимеров, построенных на основе переходных металлов VI–XII групп, таких как Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Cu(I/II), Zn(II), Cd(II). Не смотря на впечатляющие сорбционные, каталитические, люминесцентные, магнитные и другие свойства, данные соединения не обладают достаточно высокой химической стабильностью для их применения в реальных технологических процессах. Поэтому в последние годы все больший интерес привлекают работы, направленные на синтез МОКП на основе более высокозарядных катионов, таких как Zr(IV), Al(III) и Sc(III), оксокомплексы которых обладают высокой химической устойчивостью, что обеспечивают высокую гидролитическую и термическую стабильность соответствующих координационных полимеров [1–4]. Скандий не проявляет редокс-активных свойств. Скандий и его соединения обладают низкой или умеренной токсичностью. По классификации Пирсона скандий(III) относится к жестким кислотам, поэтому для химии координационных соединений этого элемента характерны комплексы с О-донорными лигандами: оксо-, гидроксо-, карбоскикомплексы, комплексы с N-оксидными, сульфоновыми, карбоксилатными лигандами, принадлежащие как к неароматическому, так и к ароматическому и гетероциклическому рядам [5]. Трифлат скандия(III) известен своими кислотными свойствами (по Льюису) и используется в качестве катализатора в различных реакциях органического синтеза. При этом скандий является самым легким из переходных металлов. Соответственно, МОКП на основе скандия и кислородсодержащих лигандов перспективны для создания высокопористых материалов с высокой удельной поверхностью, гидролитической и термической стабильностью координационного каркаса и разнообразными функциональными свойствами.

Несмотря на имеющиеся преимущества и перспективные предпосылки, химия комплексов скандия и, в частности, скандий-органических координационных полимеров (СОКП) развита крайне мало. Сильным сдерживающим фактором является низкая распространенность в природе и относительно высокая цена соединений скандия. Тем не менее, имеются ранние обзоры по химии соединений скандия(III), которые, однако, не дают пол-

ной картины исследований, проведенных в области координационных полимеров [6, 7], а также сульфатов и фосфатов скандия [8–15]. Более поздние работы рассматривают некоторые каркасы на основе скандия, как пример координационных полимеров редкоземельных металлов [13], либо описывают лишь часть известных каркасов на основе скандия, полученных конкретной исследовательской группой [17]. Кроме того, существует ряд работ, посвященных исследованию каталитических свойств трифлата скандия и композитных материалов на его основе [18–28].

Темой литературного обзора являются координационные полимеры на основе скандия. Обзор максимально охватывает результаты по синтезу и структурной характеристике скандий-содержащих координационных полимеров, имеющиеся в научной литературе на конец 2017 года. Отдельное внимание уделено свойствам этих соединений. Одной из наиболее общих структурных особенностей СОКП можно назвать их большое сходство с металл-органическими каркасами семейства MIL (Materials Institute Lavoasier), построенных на основе трехзарядных катионов металлов (Cr^{III} , V^{III} , Fe^{III}), что связано с их близкой координационной химией. В своих соединениях скандий обычно находится в кислородном окружении и имеет координационное число (КЧ) 6, но встречаются соединения с КЧ равным 8.

В обзоре все СОКП классифицированы по природе лиганда, входящего в состав координационного полимера, и рассмотрены в соответствующих подразделах. Для удобства ознакомления с материалом все описанные в литературном обзоре соединения пронумерованы и расшифрованы в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

**Скандий-органические координационные полимеры,
классифицированные по типу лиганда**

Номер соединения	Принятое сокращение	Формула	Ссылки
1		$[\text{Sc}(\text{CHOO})_3]$	29–31
2		$(\text{tma})_2[\text{ScK}(\mu\text{-CHOO})_6]$	33
3		$[\text{Sc}(\text{OAc})_3]$	32
4		$[\text{Sc}(\text{OAcCl})_3]$	34
5		$[\text{Sc}_2(\text{Gly})_6](\text{ClO}_4)_6$	35
6		$(\text{NH}_4)[\text{Sc}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33
7		$\text{K}[\text{Sc}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36
8		$[\text{Sc}_2(\text{suc})_{2,5}(\text{OH})]$	37, 38
9		$[\text{Sc}_2(\text{squ})_3]$	39
10		$[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$	40–49
11		$[\text{Sc}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3]$	42–44, 47
12		$[\text{Sc}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_3]$	42–45
13	MIL-88 (Sc)	$[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	50, 51
14		$[\text{Sc}_3\text{O}(\text{NH}_2\text{-bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	42

Таблица 1 (окончание)

Номер со-единения	Принятое со-кращение	Формула	Ссылки
14		$[\text{Sc}_3\text{O}(\text{NH}_2\text{-bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	42
15		$[\text{Sc}_3\text{O}((\text{HO})_2\text{-bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	57
16		$[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bpdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	58
17	MIL-68 (Sc)	$[\text{Sc}(\text{OH})(\text{bdc})]$	58
18	MIL-53 (Sc)	$[\text{Sc}(\text{OH})(\text{bdc})]$	51, 64–66
19		$[\text{Sc}(\text{OH})(\text{NO}_2\text{-bdc})]$	42
20	MIL-101 (Sc)	$[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	51, 58, 67
21	MIL-100 (Sc)	$[\text{Sc}_3\text{O}(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$	51, 58, 76–80
22		$[\text{Sc}_3\text{O}(\text{btb})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$	50
23	NOTT-400 (Sc)	$[\text{Sc}_2(\text{bptc})(\text{OH})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1,25}$	1, 3, 81–83
24	soeMOF (Sc)	$[\text{Sc}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)(\text{abtc})_{1,5}]$	51, 58, 84
25	NOTT-401(Sc)	$[\text{Sc}(\text{tdc})(\text{OH})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2,6}$	2, 81, 82
26		$[\text{Sc}(\text{OH})(\text{inic})_2(\text{H}_2\text{O})]$	85
27		$[\text{Sc}_3(\text{imdc})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	85
28		$[\text{Sc}(\text{pydc})(\text{Hpydc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	86
29		$[\text{Sc}_2(\text{pydc})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	86
30		$[\text{Sc}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]$	86
31		$[\text{Sc}(\mu\text{-pmdc})(\mu\text{-ox})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	33
32		$[\text{Sc}(\mu\text{-pmdc})(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	33
33		$[\text{Sc}_2(\text{pmdc})(\text{OH})_3\text{Cl}] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33
34		$[\text{ScLi}(\mu^4\text{-pmdc})_2(\text{H}_2\text{O})]$	88
35		$[\text{ScNa}(\mu^4\text{-pmdc})_2(\text{H}_2\text{O})]$	88
36	PCN-332 (Sc)	$[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bttc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$	90
37	PCN-333 (Sc)	$[\text{Sc}_3\text{O}(\text{tatb})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$	90, 91
38	RPF-12	$[\text{Sc}_2(1,5\text{-nds})(\text{OH})_4]$	92
39	RPF-13	$[\text{Sc}_2(2,6\text{-nds})(\text{OH})_4]$	92
40		$[\text{Sc}_3(\text{dsb})_2(\mu\text{-O}_2\text{H}_3)(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	93
41		$[\text{Sc}_3(\text{dsb})_2(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$	93
42		$[\text{Sc}_3(\text{dsb})(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})]$	93
43		$[\text{Sc}(\text{dsb})(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$	93
44		$[\text{Sc}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}] \{ \text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})^{8-} [\text{calix}[4]\text{arene}(\text{SO}_3)_4]_2 \} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	94
45		$\{ [\text{Sc}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8] [\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_4]_2 [\text{calix}[4]\text{arene}(\text{SO}_3)^4\text{H}^+]_2 ([18]\text{crown-6}) \} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	94
46		$[\text{Sc}(\text{bpyO})_3(\text{NO}_3)_3]$	95
47		$[\text{Sc}(\text{bpyO})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(\text{CH}_3\text{OH})_{2,7}(\text{H}_2\text{O})_3$	95
48		$[\text{Sc}(\text{bpyO})_3](\text{ClO}_4)_3$	95
49		$[\text{Sc}(\text{bpyO})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$	95

1.2. Структура и свойства СОКП на основе карбоксилатных лигандов

Структурная химия СОКП на основе неароматических карбоксилатных лигандов (схема 1) разнообразна: в структурах соединений присутствуют цепочечные, слоистые и каркасные мотивы. Также встречаются случаи полиморфизма. Интересным примером такого МОКП является формиат скандия $[\text{Sc}(\text{CHOO})_3]$ (1), являющийся первым из структурно охарактеризованных координационных полимеров на основе Sc(III) [29]. В кристаллической структуре этого соединения катионы скандия находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода мостиковых карбоксильных групп лиганда, образуя октаэдры, которые соединяются с помощью мостиковых формиат-анионов в отдельные слои параллельные плоскости (100). Эти слои связываются друг с другом с помощью других формиатных лигандов. Связи между слоями имеют конфигурацию *syn-anti*, в то время как внутри слоя конфигурация связей *anti-anti*. Описанная структура была подтверждена в работе [30]. Позднее была получена структура ромбической полиморфической модификации формиата скандия [31]. В ромбической модификации соединения октаэдры $\{\text{ScO}_6\}$ связываются в бесконечные цепочки, похожие на цепочки в ацетате скандия (см. ниже) [32].

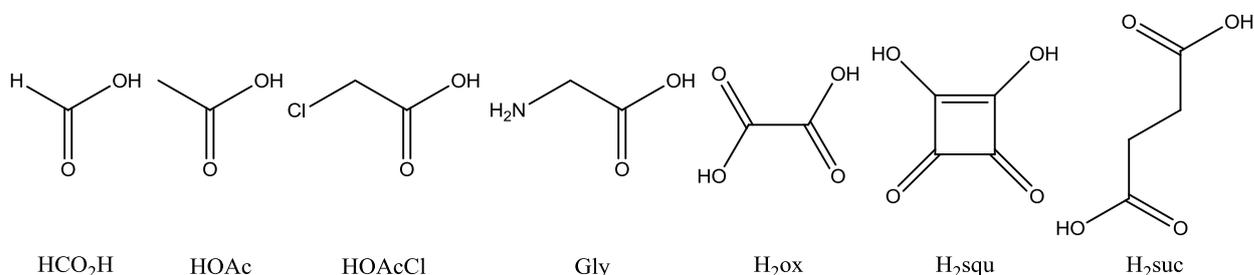


Схема 1. Структура неароматических лигандов, использованных в обзоре, и их обозначения

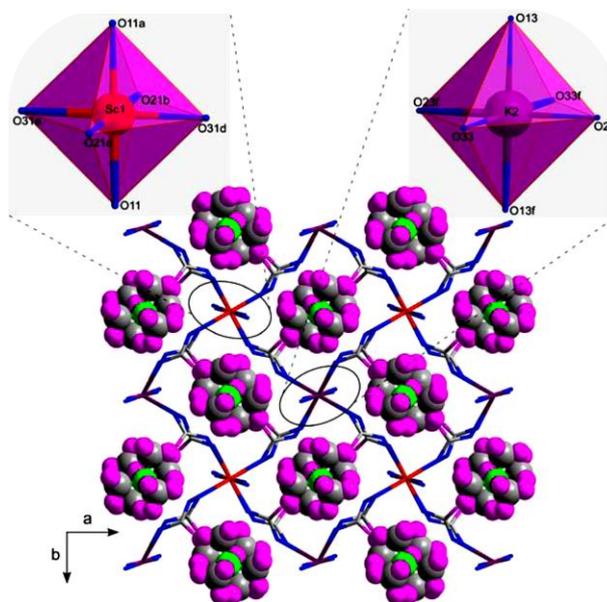


Рис. 1. Вид структуры соединения $(\text{tma})_2[\text{ScK}(\mu\text{-CHOO})_6]$ (2) вдоль оси *c*, а также координационное окружение центров Sc^{3+} и K^+ [33]

Анионный формиат скандия более сложного строения $(\text{tma})_2[\text{ScK}(\mu\text{-CHOO})_6]$ (2, tma = тетраметиламмоний) был получен в работе [33] при взаимодействии хлорида скандия,

4,6-пиримидиндикарбоновой кислоты, щавелевой кислоты и хлорида калия в смеси растворителей ДМФА/метанол в сольвотермальных условиях. Формиат-ионы и катионы тетраметиламмония в данной реакции образовывались *in situ* в результате частичного разложения ДМФА. Авторы отдельно не уточняют механизм разложения ДМФА на катионы тетраметиламмония. Формиат-анионы соединяют октаэдры $\{ScO_6\}$ и $\{KO_6\}$ в трехмерный каркас примитивной кубической топологии **psc**, а имеющиеся полости заполнены катионами тетраметиламмония (рис. 1). Интересно, что ни 4,6-пиримидиндикарбоновая, ни щавелевая кислота (или соответствующие анионы) не входят в структуру конечного соединения. Авторы не уточняют роль этих кислот в синтезе координационного полимера.

Помимо муравьиной, уксусная кислота также образует различные цепочечные МОКП на основе Sc(III).

Структура ацетата скандия $[Sc(OAc)_3]$ (**3**) была впервые описана в работе [32]. Безводный ацетат скандия может быть получен при взаимодействии оксида скандия с уксусным ангидридом либо при взаимодействии карбоната скандия с уксусной кислотой. Согласно данным РСА соединение обладает цепочечным строением, причем структура цепочечных мотивов является общей для большого числа карбоксилатов скандия(III), включая описанный выше формиат скандия. В таких цепочках каждый катион Sc(III) находится в центре октаэдра из 6 атомов O карбоксилатных лигандов, которые, в свою очередь, связывают два соседних октаэдра тройными мостиками (рис. 2).

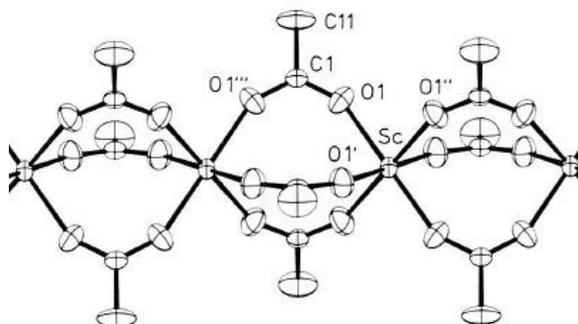


Рис. 2. Структура цепочки соединения $[Sc(OAc)_3]$ (**3**), демонстрирующая координационное окружение металла [32]

Аналогичное строение имеют координационные полимеры на основе хлор- и аминоксусной кислот [34, 35]. Соединение **4** состава $[Sc(OAcCl)_3]$ [34] было получено медленным упариванием водного раствора гидроксида скандия и хлоруксусной кислоты при комнатной температуре. Соединение **5** состава $[Sc_2(Gly)_6](ClO_4)_6$ [35] было получено медленным упариванием водного раствора перхлората скандия и глицина при комнатной температуре. Полимерные цепи удерживаются друг с другом посредством межмолекулярных водородных связей. Анионы ClO_4^- не участвуют в координации катионов и находятся вблизи NH_3 -группы глицина за счет электростатических и водородных взаимодействий.

Не менее разнообразна структурная химия МОКП на основе оксалатов скандия. За счет хелатного эффекта взаимодействие между катионом скандия(III) и оксалат-анионом является более прочным, что приводит к повышению КЧ Sc(III) до 8 посредством координации

нации четырех оксалатных лигандов к металлу. При этом координационный полиэдр атомов скандия принимает форму квадратной антипризмы (схема 2).

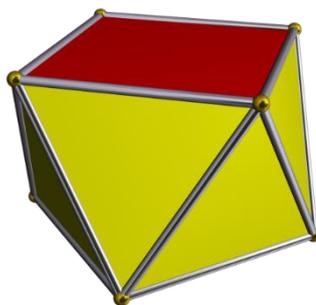


Схема 2. Схема построения квадратной антипризмы

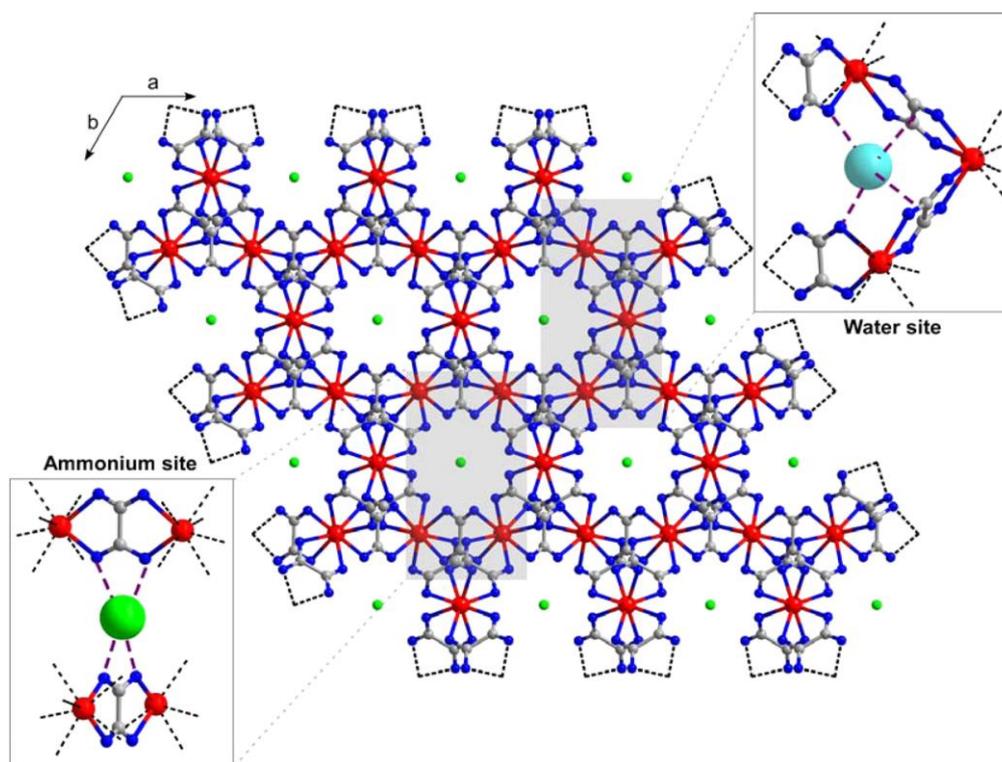


Рис. 3. Структура соединения $(\text{NH}_4)[\text{Sc}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6), демонстрирующая центры связывания гостевых молекул воды и катионов аммония. Атомы Sc показаны красным цветом, O, синий, C, серый, катионы аммония показаны зелеными шарами, молекулы воды бирюзовыми шарами [33]

Оксалат скандия $(\text{NH}_4)[\text{Sc}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6) был получен в работе [33] при взаимодействии хлорида скандия(III), 4,6-пиримидиндикарбоновой кислоты и щавелевой кислоты в воде. Катионы Sc(III), находящиеся в центре квадратных антипризм, соединяются между собой с помощью мостиковых оксалат-анионов, каждый из которых связывает между собой два катиона. Если принять каждый катион Sc(III) в координационной структуре за узел решетки, то образуется трехмерный каркас с топологией кварца **qtz** и системой трехмерных каналов. Вдоль оси шестого порядка расположены цилиндрические каналы диаметром 3,6 Å, в которых за счет водородных взаимодействий жестко фиксированы катионы аммония. На пересечении основных цилиндрических каналов находятся окошки, в которых располагаются молекулы воды (рис. 3).

При медленном упаривании азотнокислого раствора нитрата калия, щавелевой кислоты и нитрата скандия при комнатной температуре были получены прозрачные кристаллы состава $K[Sc(ox)_2] \cdot 2H_2O$ (**7**) [36]. Полученное соединение обладает структурой практически схожей с предыдущим соединением **6**. Большие катионы $K(I)$ занимают позиции в центре гексагональных каналов и окружены 4 атомами О карбоксильных групп оксалат-анионов и 4 атомами О молекул воды. Авторы статьи подробно изучили стадии термического разложения полученного соединения, подчеркнув обратимость дегидратации и схожесть поведения гостевых молекул воды с поведением таковых в цеолитах.

При взаимодействии нитрата скандия и янтарной кислоты (H_2suc) в гидротермальных условиях при добавлении триэтиламина ($pH=6$) были выделены кристаллы координационного полимера $[Sc_2(suc)_{2,5}(OH)]$ (**8**) [37]. По данным РСА атомы скандия составляют биядерные блоки $\{Sc_2(OH)(COO)_2\}$ (рис. 4), в которых катионы Sc^{3+} объединены с помощью двух мостиковых карбоксильных групп и одного мостикового гидроксильного аниона. Эти биядерные блоки связываются мостиковыми сукцинатными лигандами в «псевдослои» в плоскости ab , которые, в свою очередь, соединяются в обоих направлениях вдоль оси c и образуют каркасную структуру с топологией (6,3). Авторы особенно подчеркивают высокую термическую стабильность полученного координационного полимера до $500^\circ C$, определенную с помощью метода ТГА. В работах [37] и [38] также исследуются каталитические свойства данного соединения.

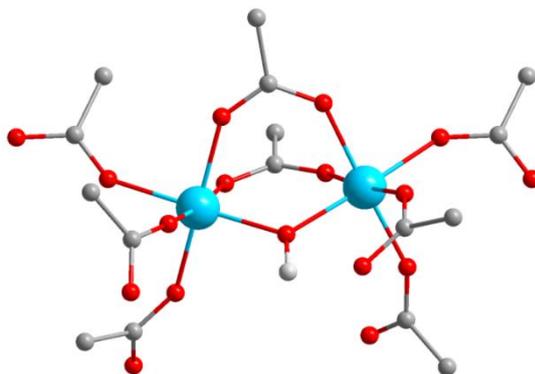


Рис. 4. Структура блока соединения $[Sc_2(suc)_{2,5}(OH)]$ (**8**), демонстрирующая координационное окружение металла. Атомы Sc показаны голубым, O, красный, C, серый, H, белый

В работе [37] было показано, что соединение $[Sc_2(suc)_{2,5}(OH)]$ катализирует реакцию ацилирования анизол по Фриделю-Крафтсу (схема 3) с 30 % выходом основного продукта *n*-метоксиацетофенона после 24 часов реакции, а также реакцию бензальдегида с триметоксиметаном в мягких условиях ($60-70^\circ C$), с получением соответствующего диметилацетала с высокой конверсией и выходом более 70 % через 4 часа ($TON = 175$ ммоль субстрата/ммоль катализатора).

В работе [38] была показана каталитическая активность соединения $[Sc_2(suc)_{2,5}(OH)]$ в двух типах реакций: при ацеталировании альдегидов, чтобы показать активность соединения в качестве кислоты Льюиса, и при окислении сульфидов, чтобы показать эффективность в окислительно-восстановительных реакциях (схема 3). В реакции ацеталирования двух различных субстратов, бензальдегида и фенилацетальдегида, время реакции состави-

ло 6 и 4 часа, соответственно, а конверсия около 80 % в обоих случаях. В реакциях окисления метилфенилсульфида и (2-этилбутил)фенилсульфида пероксидом водорода в мягких условиях (40°C) конверсия составила более 90 % в обоих случаях, что больше значений конверсии в соответствующих реакция с использованием оксида скандия в качестве катализатора. Было показано, что при избытке перекиси (более 1,1 экв.) сульфоксид является не основным продуктом, и реакция идет дальше с образованием сульфона.

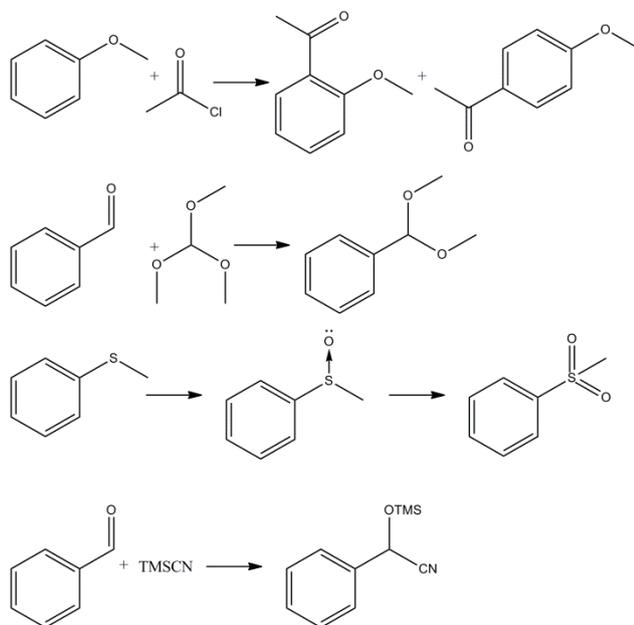


Схема 3. Схемы каталитических реакций (*сверху вниз по порядку*): ацилирование анизола по Фриделю-Крафтсу, реакция бензальдегида с триметоксиметаном (ацеталирование альдегидов), окисление метилфенилсульфида, реакция бензальдегида с триметилсилилцианидом (TMSCN)

Скварат скандия $[\text{Sc}_2(\text{squ})_3]$ (**9**) был получен в гидротермальных условиях при взаимодействии хлорида скандия и квадратной кислоты ($\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2$, H_2squ) [39]. По данным РСА катионы скандия находятся в октаэдрическом окружении из 6 атомов О карбоксильных групп аниона квадратной кислоты (рис. 5). Интересно, что в структуре имеются цеолито-подобные полости типа AST, размер которых составляет 6,8 Å в диаметре, но при этом доступный для растворителя объем составляет всего 5 %, что подтверждается отсутствием сорбционных свойств по отношению к азоту. Согласно данным термогравиметрического анализа соединение сохраняет структуру вплоть до 400°C.

Авторы также провели исследование каталитических свойств полученного соединения в реакциях цианосилилирования и ацеталирования карбонильных соединений (схема 3). В качестве субстратов реакции цианосилилирования использовались бензальдегид и ацетофенон. При взаимодействии субстратов с триметилсилилцианидом (TMSCN) в присутствии катализатора (2 моль %) были получены соответствующие цианогидринтриметилсилил эфиры, являющиеся важными промышленными интермедиатами в синтезе цианогидринов, β-аминоспиртов, α-гидроксикислот и других биологически активных соединений. Конверсия в случае бензальдегида составила 90 % после 12 часов реакции, а в случае ацетофенона 55 и 80 % после 12 и 24 часов реакции, соответственно. В отсутствие катализатора в реакции бензальдегида и TMSCN в реакционной смеси не было обнаружено

целевого продукта реакции даже по прошествии 24 часов. Кроме того, было показано, что катализатор может быть легко регенерирован для повторного использования в реакции.

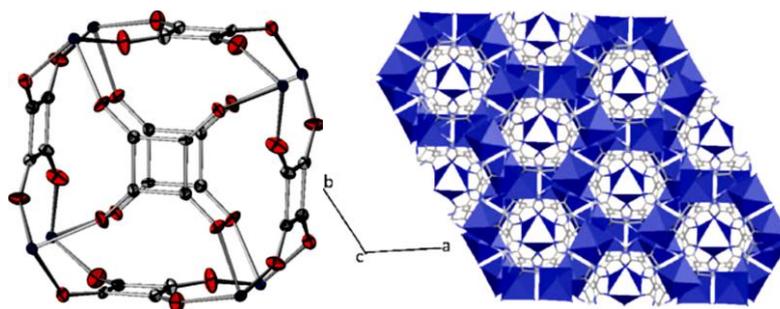


Рис. 5. Структура блока соединения $[\text{Sc}_2(\text{squ})_3]$ (**9**), демонстрирующая координационное окружение металла, и вид структуры вдоль оси c

Было показано, что соединение $[\text{Sc}_2(\text{squ})_3]$ также является селективным катализатором в реакции ацеталирования альдегидов. При взаимодействии бензальдегида с триметоксиметаном в мягких условиях (60°C) в присутствии катализатора (5 моль %) был получен соответствующий диметилацеталь со 100 % выходом всего через 1 час реакции. При проведении реакции с α -метилбензацетальдегидом в качестве субстрата потребовалось значительно большее время (12 часов) для достижения конверсии в 78 %. Катализатор может быть легко регенерирован фильтрованием и использован повторно по крайней мере 4 раза без потери селективности и уменьшения выхода продукта. Авторы сравнили активность соединения $[\text{Sc}_2(\text{squ})_3]$ в качестве катализатора с сукцинатом скандия (**8**). Оказалось, что скварат скандия является более активным катализатором по сравнению с сукцинатом и показывает более высокие значения конверсии продукта в случае обоих субстратов, по-видимому, из-за отсутствия мостиковой гидроксильной группы во вторичном строительном блоке и более равномерного распределения активных центров металла в структуре.

Таким образом, можно сделать вывод, СОКП на основе неароматических карбоксилатных лигандов обычно обладают цепочечным строением либо образуют плотную трехмерную структуру, при этом часто эти соединения демонстрируют высокую термическую стабильность. Такое сочетание свойств позволяет использовать их в качестве эффективных катализаторов в нескольких типах промышленно важных реакций.

Ароматические лиганды обладают стерической жесткостью, что повышает устойчивость координационного полимера по отношению к удалению и обмену гостевых молекул. В настоящее время полиароматические карбоновые кислоты являются самыми распространенными мостиковыми лигандами для синтеза металл-органических и, в частности, скандий-органических координационных полимеров. При этом используются соединения, как на основе классических шестичленных ароматических колец, так и на основе пятичленных гетероциклов.

Особое место среди лигандов, используемых для синтеза МОКП, занимает терефталевая кислота (H_2bdc) и её различные производные (схема 4). Вместе со стерической жесткостью и множеством возможных способов координации, терефталевая кислота является коммерчески доступным недорогим лигандом. Поэтому неудивительно, что наиболее

изученными и изучаемыми на данный момент являются терефталаты скандия различного строения.

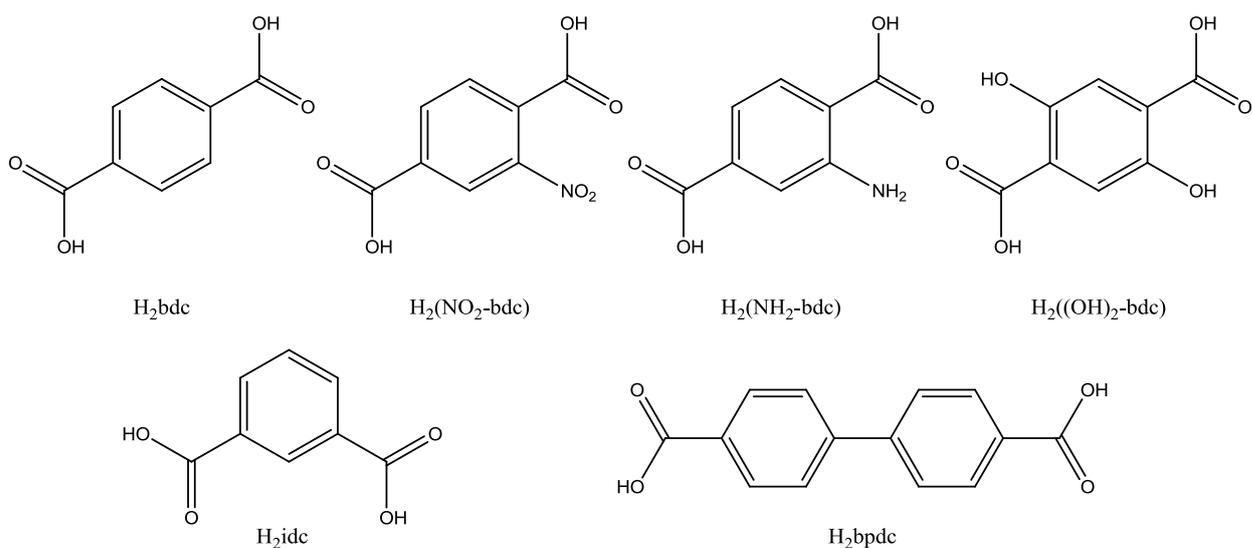


Схема 4. Структура терефталевой кислоты, ее производных и 4,4'-бифенидикарбоновой кислоты и их обозначения

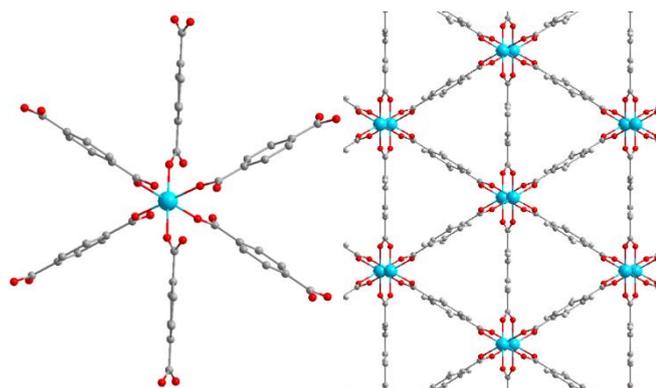


Рис. 6. Структура блока $[Sc_2(bdc)_3]$ (**10**), демонстрирующая координационное окружение металла, и вид структуры вдоль оси *a*. Атомы Sc показаны голубым, O, красный, C, серый, H, белый

При взаимодействии гидрата ацетата скандия и смеси терефталевой кислоты с терефталатом натрия в гидротермальных условиях при добавлении *o*-фенантролина ($pH = 5$) было получено соединение $[Sc_2(bdc)_3]$ (**10**) [40]. В литературе были описаны альтернативные способы получения данного МОКП. В работе коллектива под руководством профессора Мовата [41] $[Sc_2(bdc)_3]$ был получен, используя тригидрат нитрата скандия вместо ацетата и без добавления терефталата натрия и *o*-фенантролина. Однако проведение синтеза в таких условиях приводит к загрязнению пор конечного продукта свободной терефталевой кислотой и снижению значений площади внутренней поверхности образцов, не прошедших дополнительную очистку. Структура полученного соединения представляет собой трехмерный каркас, в котором каждый из катионов скандия находится в октаэдрическом координационном окружении атомов O карбоксильных групп 6 различных терефталат-анионов. При этом каждая карбоксилатная группа координируется к двум катионам Sc(III), являясь мостиком, за счет которых образуются полиядерные цепочки вдоль

оси *a*. Эти цепочки связаны в двух других направлениях через терефталатные мостики с образованием трехмерной структуры с треугольными каналами размером 5,4 Å, направленными вдоль оси *a*, а также с квадратными каналами размером 5×2 Å, расположенными вдоль плоскости [110] (рис. 6). Также известны изоструктурные аналоги соединения **10** соединения состава [Sc₂(NO₂-bdc)₃] (**11**) и [Sc₂(NH₂-bdc)₃] (**12**), полученные при реакции оксида скандия (либо также нитрата скандия в случае соединения **11**) с нитротерефталевой H₂(NO₂-bdc) или аминотерефталевой H₂(NH₂-bdc) кислотами, соответственно, в гидротермальных условиях при 463К [42].

Соединение [Sc₂(bdc)₃] (**10**) характеризуется чрезвычайно высокой термической стойкостью: термогравиметрические исследования показывают, что координационный полимер стабилен до 520°C [40]. Наличие пористой структуры в соединении [Sc₂(bdc)₃] и его аналогах, а также высокая стабильность обусловили высокий интерес к углубленному изучению функциональных свойств этих каркасов. Соединение [Sc₂(bdc)₃] (**10**) не проявляет каталитических свойств в реакции ацетилирования альдегидов, но демонстрирует высокую активность и селективность в реакции окисления сульфидов (схема 3) [40]. Исследования показали, что терефталат скандия является более эффективным катализатором, чем оксид скандия, а также обладает лучшими значениями конверсии и селективности за одинаковое время. Катализатор может быть легко регенерирован фильтрованием и использован вновь, по крайней мере, 4 раза.

Помимо каталитических свойств [Sc₂(bdc)₃] обладает интересными сорбционными свойствами. Изотерма сорбции N₂ при 77К соответствуют I типу, что говорит о микропористой структуре соединения. Значение площади внутренней поверхности S_{БЭТ}, согласно расчетам, составило 721 м²/г, а расчет распределения пор по размерам демонстрирует наличие пор диаметром 5,5 Å, что согласуется с данными РСА. Изотерма сорбции H₂ при 77К также соответствуют I типу, что так же подтверждает микропористую структуру образца с преобладающим размером пор от 5 до 6 Å. В работе [43] авторы провели подробное исследование сорбционных свойств [Sc₂(bdc)₃] и измерили изотермы сорбции CO₂, CH₄, O₂, CO, N₂, H₂, C₂H₆ и C₃H₈ (рис. 7), а также определили кристаллическую структуру каркаса с адсорбированными молекулами газа внутри для CO₂, CH₄, H₂ и C₂H₆.

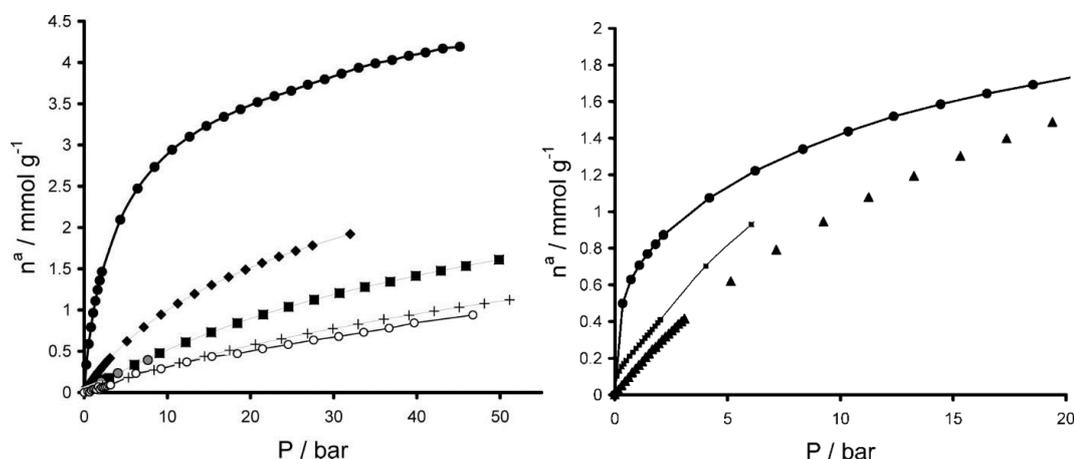


Рис. 7. Изотермы сорбции CO₂ (черные круги), CH₄ (ромбы), O₂ (квадраты), CO (серые круги), N₂ (кресты) и H₂ (полые круги) при 304К для [Sc₂(bdc)₃] (**10**) (слева). Изотермы сорбции CH₄ (треугольники), C₂H₆ (круги) и C₃H₈ (квадраты) при 304К для [Sc₂(bdc)₃] (**10**) (справа)

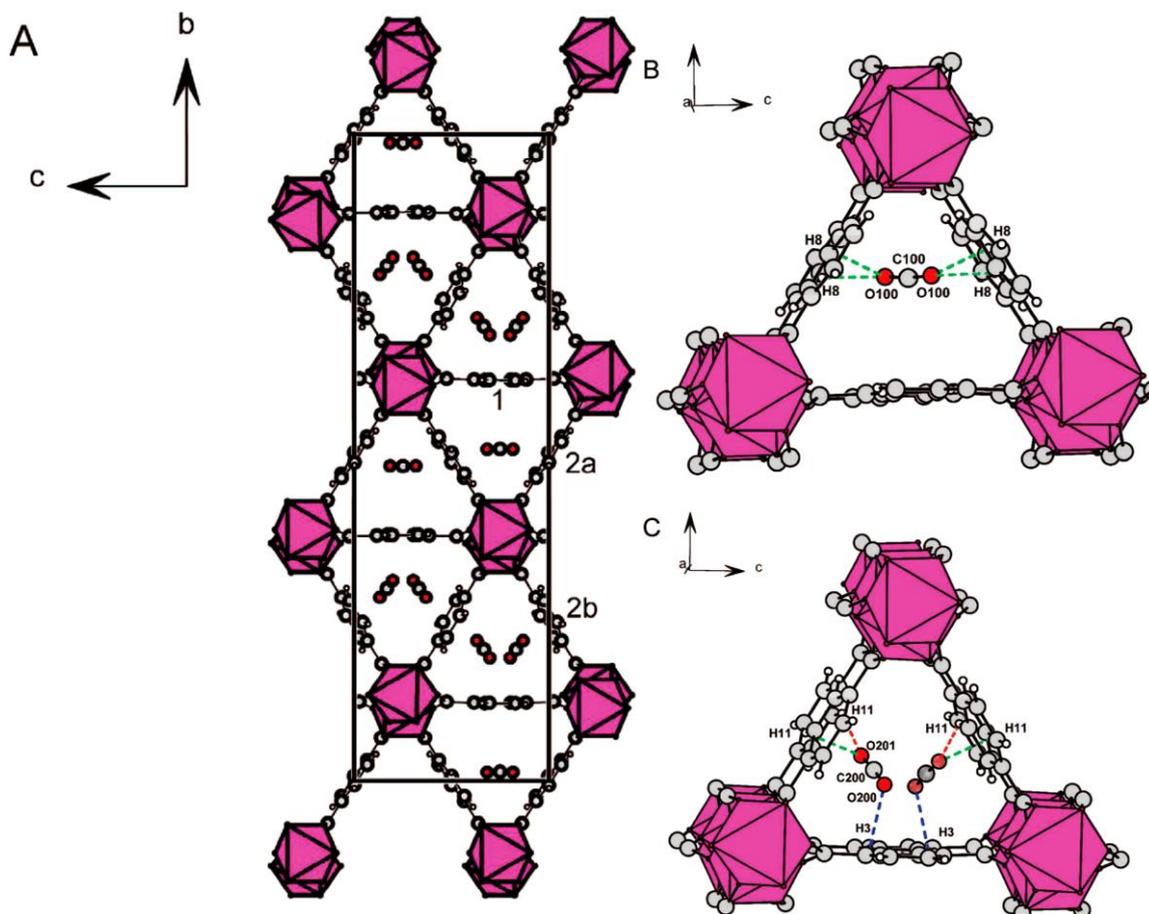


Рис. 8. Схематическое изображение центров адсорбции CO_2 в каркасе $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$ (**10**) (A). Детальная схема канала А типа (B). Детальная схема канала В типа (C)

Структура каркаса $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$ с адсорбированной молекулой диоксида углерода при 235К изменила симметрию с ромбической на моноклинную, а терефталатные линкеры разделились на три группы: первая часть сохранила положение, вторая и третья типы терефталатных линкеров образовались в результате понижения симметрии изначального положения. В результате образовалось два типа каналов, А и В (рис. 8).

При сорбции водорода при 80К структура каркаса также меняет симметрию с ромбической на моноклинную, но точное положение молекул водорода определить не удалось. В то же время структура соединения с адсорбированными молекулами метана и этана при 230К сохраняет ромбическую симметрию. В случае метана молекулы гостя сильно разупорядочены, а позиции атомов слабо заселены. В случае этана каналы немного расширяются, а молекулы расположены в двух центрах, находящихся в каналах и между бензольными кольцами лигандов, соответственно. Авторы рассчитали теплоты адсорбции для CO_2 , CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8 , оказалось, что наиболее прочно каркас связывает молекулы CO_2 (20 кДж/моль).

Исследование сорбционных свойств всех трех соединений **10–12** [42] показало, что, несмотря на то, что $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$ (**10**) обладает наибольшим объемом пор, наибольшая сорбционная емкость по отношению к CO_2 при 196К при низких давлениях была обнаружена у аминопроизводного $[\text{Sc}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_3]$ (**12**), что объясняется сильными взаимодействиями

между аминогруппой лиганда и молекулой CO₂. Интересно, что [Sc₂(NO₂-bdc)₃] (**11**) также сорбирует значительные количества CO₂ при 196К, так как NO₂-группы лиганда могут вращаться, позволяя молекулам газа двигаться по узким каналам.

В работе [44] были проведены сорбционные измерения и расчеты по методу Монте-Карло и теории функционала плотности эффективности селективной сорбции CO₂ в смесях CO₂/CH₄ и CO₂/N₂ серией изоструктурных микропористых каркасов [Sc₂(bdc)₃], [Sc₂(NO₂-bdc)₃] и [Sc₂(NH₂-bdc)₃] (**10–12**). Расчеты показывают, что нитропроизводное является высокоселективным сорбентом по отношению к CO₂ ($S(\text{CO}_2/\text{N}_2) \sim 1050$ и $S(\text{CO}_2/\text{CH}_4) \sim 4000$ при 303К и 1 бар), превосходя по эффективности большинство известных координационных полимеров и других пористых материалов.

В работе [43] было показано, что при сорбции CO₂ при 235К структура [Sc₂(bdc)₃] (**10**) находится в моноклинной форме, а в более поздней работе [42] было показано, что пустой каркас должен находиться в ромбической форме. Чтобы разобраться в механизме взаимодействия молекул CO₂ с каркасом, авторы выполнили расчет по методу Монте-Карло для двух полиморфных модификаций каркаса при 235К. Расчеты показали, что структура [Sc₂(bdc)₃] является гибкой и направлено изменяет угол в элементарной ячейке и плоскость расположения терефталатных лигандов, чтобы оптимизировать геометрическое соответствие молекул CO₂ в различных сорбционных центрах. В работе было показано, что сорбция молекул метана, этана и пропана не вызывает таких изменений в симметрии и структура остается ромбической. Интересно, что для замещенных производных [Sc₂(NH₂-bdc)₃] и [Sc₂(NO₂-bdc)₃] не наблюдается изменений между структурой пустого каркаса и структурой с адсорбированным CO₂, что может быть связано со стерическими затруднениями в замещенных лигандах.

В работе [45] авторы использовали ИК-спектроскопию для изучения термодинамики, кинетики и ориентации молекулы CO₂ в каркасе [Sc₂(NH₂-bdc)₃] (**12**). Данные *in situ* дифракции на порошках при 298–273К и давлении 0,1 бар CO₂ доказывают, что структура сохраняет ромбическую симметрию. Теплота адсорбции CO₂ в [Sc₂(NH₂-bdc)₃], рассчитанная на основе структурных данных, составляет 31±2 кДж/моль и соответствует изостерической теплоте адсорбции 31±3 кДж/моль, рассчитанной на основе изотерм сорбции при разных температурах. Величина теплоты адсорбции для [Sc₂(NH₂-bdc)₃] заметно больше, чем для [Sc₂(bdc)₃] (23 кДж/моль), что объясняется взаимодействиями между молекулами CO₂ и аминогруппой. ИК-спектры показывают, что положение адсорбированных молекул CO₂ сильно зависит от ориентации кристалла.

В работе [46] авторы описали подход к заполнению каналов каркаса [Sc₂(bdc)₃] молекулами газа при высоких давлениях, который включает в себя использование сжиженных газов и алмазной наковальни. Заполнение [Sc₂(bdc)₃] сжиженным CO₂ при давлении 2 кбар позволило определить новый центр адсорбции молекул газа (site 3, см. рис. 9), не найденный ранее, и решило проблему несоответствия структурных данных и изотерм адсорбции. Исходя из новых структурных данных, авторы рассчитали новое максимальное теоретическое значение сорбции CO₂, равное 6,2 ммоль/г, что гораздо ближе к экспериментально полученным 6,5 ммоль/г [43], чем рассчитанное ранее 3,4 ммоль/г.

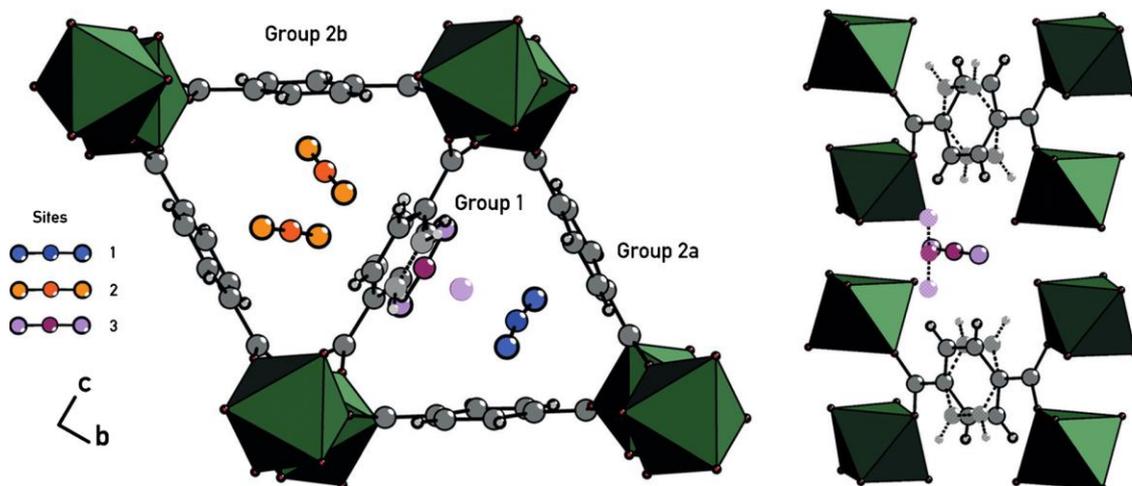


Рис. 9. Схема, показывающая расположение центров адсорбции CO_2 в каркасе $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$ (10) [46]

Исследования с использованием сверхкритического CH_4 в диапазоне давлений 3–25 кбар показали, что в сверхзаполненном газом соединении **10** $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$ происходят два обратимых фазовых перехода, сопровождающихся уменьшением общего объема системы (рис. 10).

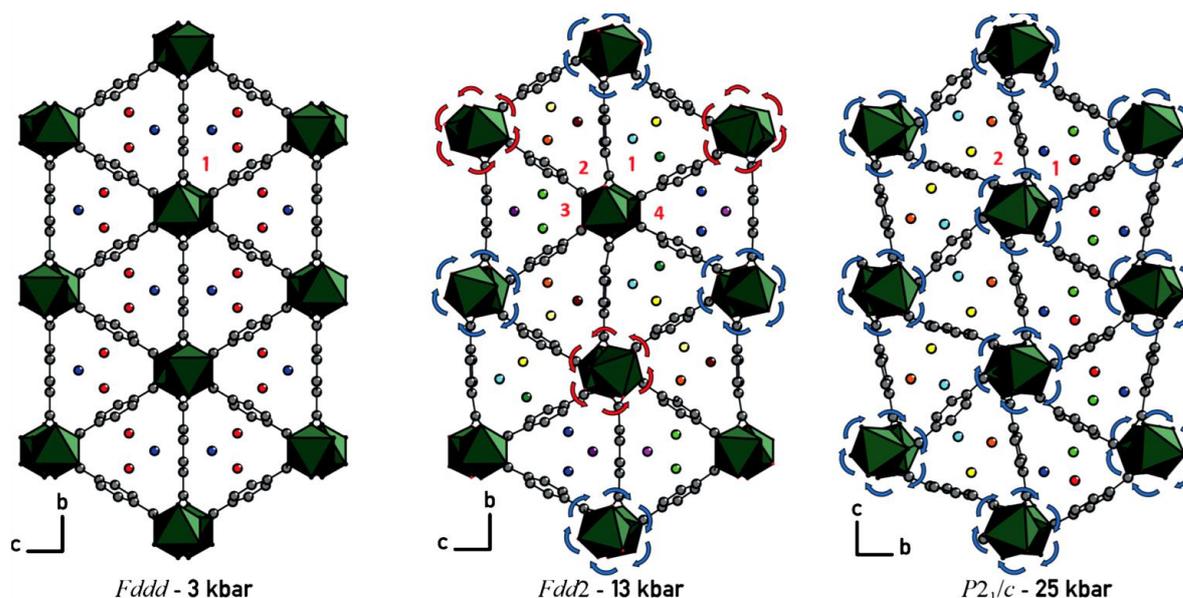


Рис. 10. Схема, показывающая последовательные фазовые переходы в $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$ (10), заполненном сверхкритическим CH_4 [42]

В работе [42] были проведены исследования структурных изменений и фазовых переходов в каркасе $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$ (10) в широком диапазоне температур от 140 до 523К с помощью синхротронного рентгеновского излучения на порошках. Исследования показали, что для соединения $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$ происходит фазовый переход из моноклинной $C2/c$ в ромбическую $Fddd$ форму при 225К. Ромбическая форма демонстрирует отрицательное термическое сжатие, а расчеты структуры методом Ритвельда показывают, что происходит сжатие вдоль оси c , вызванное вращением карбоксильных групп (рис. 11). Твердотельный ЯМР дейтерированного $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$ демонстрирует переориентирование фенильных колец при 298К. Аналогичное исследование монозамещенных производных $[\text{Sc}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_3]$ (11)

при 100 и 298К и $[\text{Sc}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3]$ (**12**) при 100, 298, 373 и 473К показало, что аминопроизводное сохраняет ромбическую форму при обеих температурах, в то время как нитропроизводное находится в моноклинной форме при всех исследуемых температурах. Факт того, что $[\text{Sc}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_3]$ сохраняет ромбическую форму симметрии структуры при повышении температуры, объясняется стабилизационными взаимодействиями между атомами водорода аминогруппы с атомами кислорода карбоксильной группы лиганда, а сохранение моноклинной симметрии у $[\text{Sc}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3]$ объясняется стерическими затруднениями, связанными с нитрогруппой лиганда.

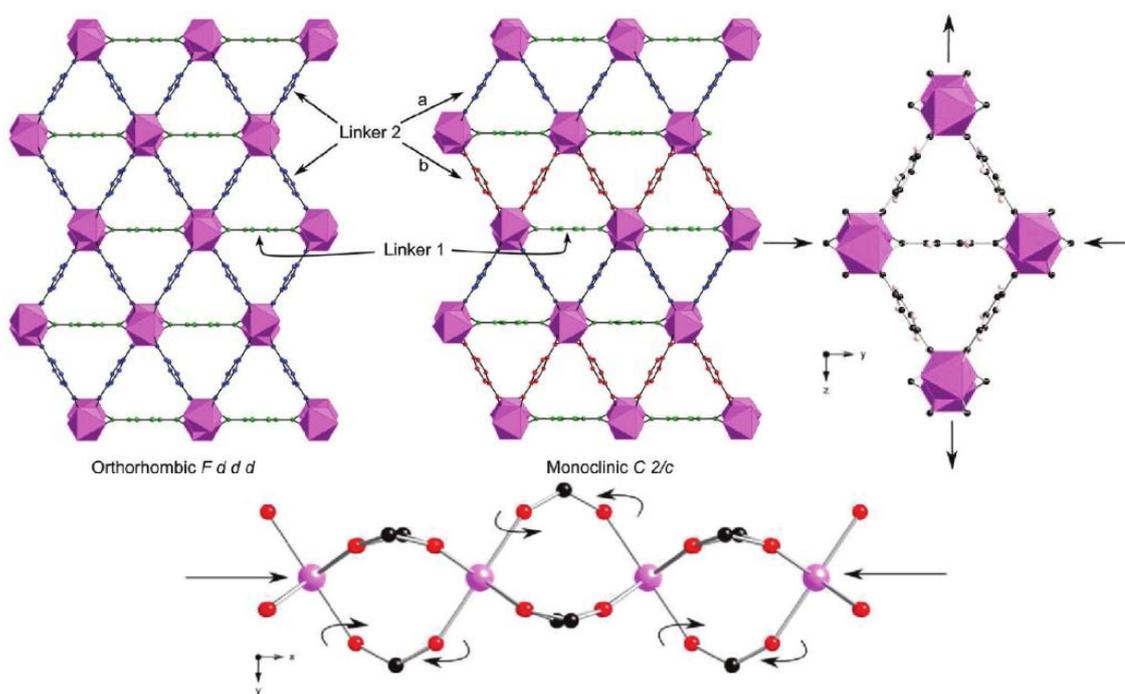


Рис. 11. Сравнение ромбической ($Fddd$) и моноклинной ($C2/c$) моделей соединения $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$ (**10**). Схема сжатия структуры и вращения карбоксильных групп при структурном переходе

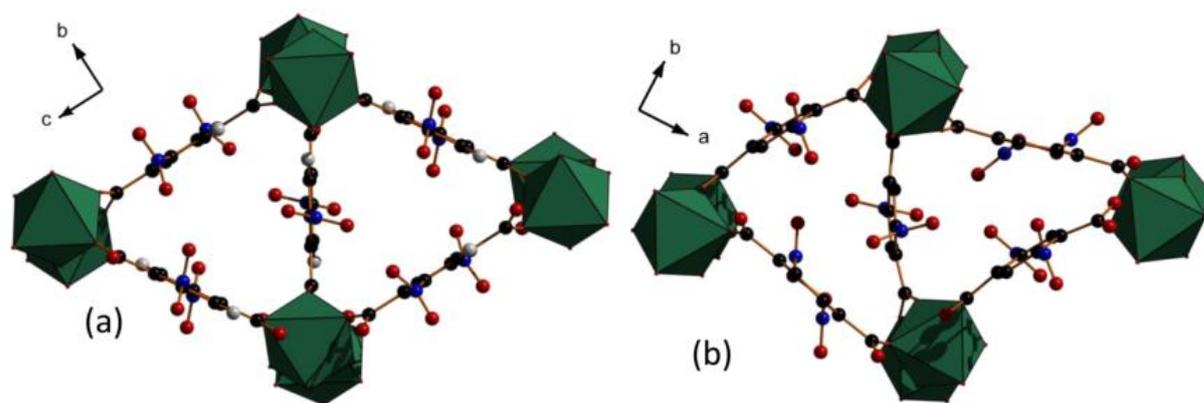


Рис. 12. Схема фазового перехода $[\text{Sc}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3]$ (**12**). Структура пустого каркаса (a). Структура каркаса, после фазового перехода (b) [47]

Исследования структурных изменений в каркасах $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$ (**10**) и $[\text{Sc}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3]$ (**11**) при высоких давлениях (0.1 – 2.3 ГПа) в присутствии различных непроникающих (фторированный углеводород Fluorinert-77), либо сорбируемых (метанол) гидростатиче-

ских жидкостей, были опубликованы в работе [47]. Было обнаружено, что $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$, погруженный в Fluorinert-77, претерпевает обратимую аморфизацию при давлении в 0,1 ГПа, в то время как $[\text{Sc}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3]$ демонстрирует фазовый переход из моноклинной $C2/c$ в ромбическую $Fdd2$ группу симметрии. В присутствии метанола обратимая аморфизация $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$ и фазовый переход $[\text{Sc}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3]$ не происходит до давления 3 ГПа. Экспериментальными и теоретическими методами показано, что стабилизирующее действие метанола обусловлено включением гостевых молекул метанола в каналы каркасов и образованию межмолекулярных водородных контактов (рис. 12).

В следующей статье [48] авторы развили свой подход и представили новую методику доставки CO_2 в поры каркаса $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$ (**10**) с помощью перфторированного Fluorinert-77 (рис. 13). В ходе эксперимента диоксид углерода, растворенный в Fluorinert-77, вытесняется из жидкости под давлением и проникает в кристалл. Авторы считают разработанную методику удобным методом оценки реальной емкости материала по отношению к газу, так как эксперименты проводятся при комнатной температуре, а не при пониженной как в большинстве сорбционных экспериментов.

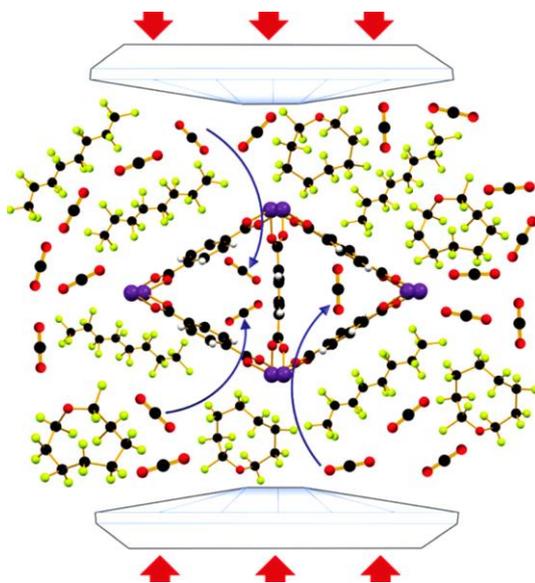


Рис. 13. Схема эксперимента из работы [48]

В одной из своих недавних работ [49] те же авторы использовали высокие давления (до 0,8 ГПа), чтобы «втиснуть» объемные молекулы алканов C5-C8 в полости микропористого терефталата скандия $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$ (**10**) (рис. 14). Включение таких гостей привело к переориентации ароматических колец трети терефталатных линкеров в структуре $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$. Переориентированные линкеры действовали в качестве «скручивающей пружины» и обратимо меняли локальную структуру поры (рис. 15). То, что каркас по-разному «отвечал» на включение линейных, моно- ди- и тетраразветвленных углеводородов показало возможность применения $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$ для разделения углеводородов. В частности, только линейные молекулы сорбируются каркасом при обычных условиях, а моноразветвленные углеводороды могут проникать в каркас только при повышенном давлении. Авторы отмечают, что методика включения гостей под давлением может быть использована, чтобы исследовать эффекты «дыхания» в гибких каркасах.

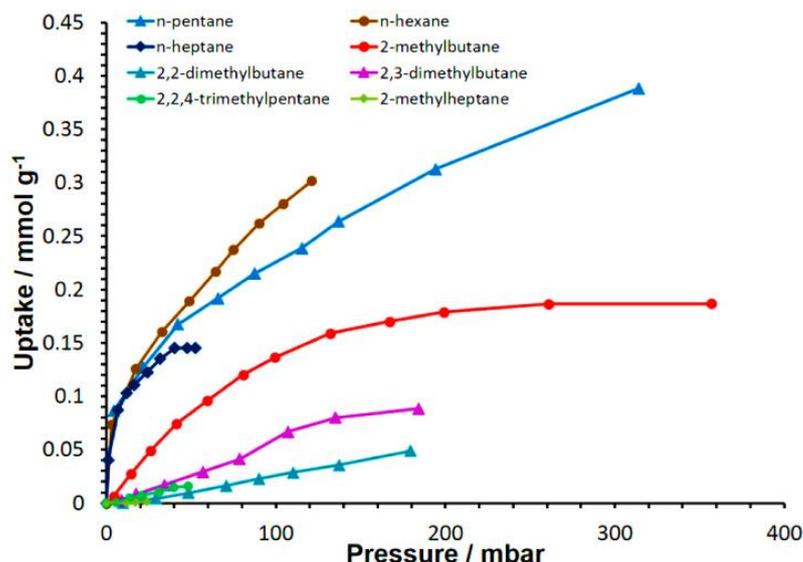


Рис. 14. Изотермы сорбции различных углеводородов при 298К для $[\text{Sc}_2(\text{bdc})_3]$ [49]

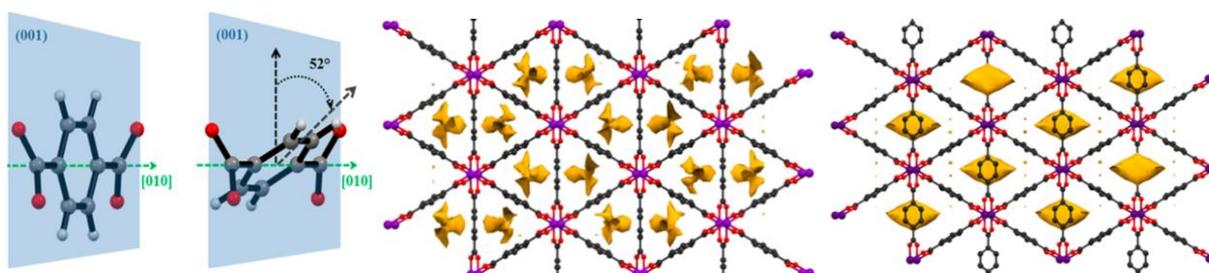


Рис. 15. Схема отклонения кольца лиганда из плоскости (001) вдоль оси [010], объем доступный для растворителя (свободное пространство показано желтым) в изначальной структуре и в структуре с адсорбированным 2-метилбутаном

Оксотерефталат скандия(III) $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**13**) был получен в работе [50] в сольвотермальных условиях при взаимодействии гидрата хлорида скандия с терефталевой кислотой в слегка подкисленной смеси растворителей (диметилформамид, 1,4-диоксан, вода). Альтернативные методы синтеза включают нагревание тригидрата нитрата скандия с терефталевой кислотой в диметилформамиде или диэтилформамиде [51]. Соединение является полным структурным аналогом известного оксотерефталата хрома(III) MIL-88 [52, 53]. Структура соединения построена на основе трехъядерных оксокарбоксилатных комплексов типа $[\text{M}_3(\mu_3\text{-O})(\text{COO})_6]$, хорошо известных в классической координационной химии многих переходных металлов. В таких комплексах три катиона металла одновременно соединены мостиковым оксо-анионом, расположенным в центре «металлического» треугольника, а также попарно шестью мостиковыми карбоксилатными лигандами (рис. 16). Кроме того, у каждого катиона металла имеется одна дополнительная позиция, занятая координированной молекулой растворителя, дополняя его координационное окружение до слегка искаженного октаэдра. В структуре $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ данные комплексы выступают в роли вторичных строительных блоков с тригонально-призматической геометрией, соединённых через терефталатные мостики в трехмерный каркас с топологией арсенида никеля. В структуре имеются гексагональные каналы диаметром 7,6 Å, которые связаны друг с другом более узкими окошками диаметром около 3,5 Å. Свободный объем пустот составляет порядка 60 %.

Как и многие другие СОКП, $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**13**) характеризуется высокой термической устойчивостью. *In situ* дифракция на порошковых образцах при повышенной температуре показала, что соединение сохраняет кристалличность до 350°C . С помощью ИК-Фурье спектроскопии авторы также показали, что координированные молекулы воды не могут быть удалены из соединения даже при нагревании до 350°C . Как и известный ранее оксотерефталат хрома(III) MIL-88, пористый каркас $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ проявляет структурную динамику, зависящую от наличия в полостях гостевых молекул и степени активации, сопровождающуюся изменением параметров кристаллической ячейки [54, 55]. Как следствие, сорбционные свойства каркаса $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ сильно зависят от истории образца, процедуры активации и условий проведения экспериментов.

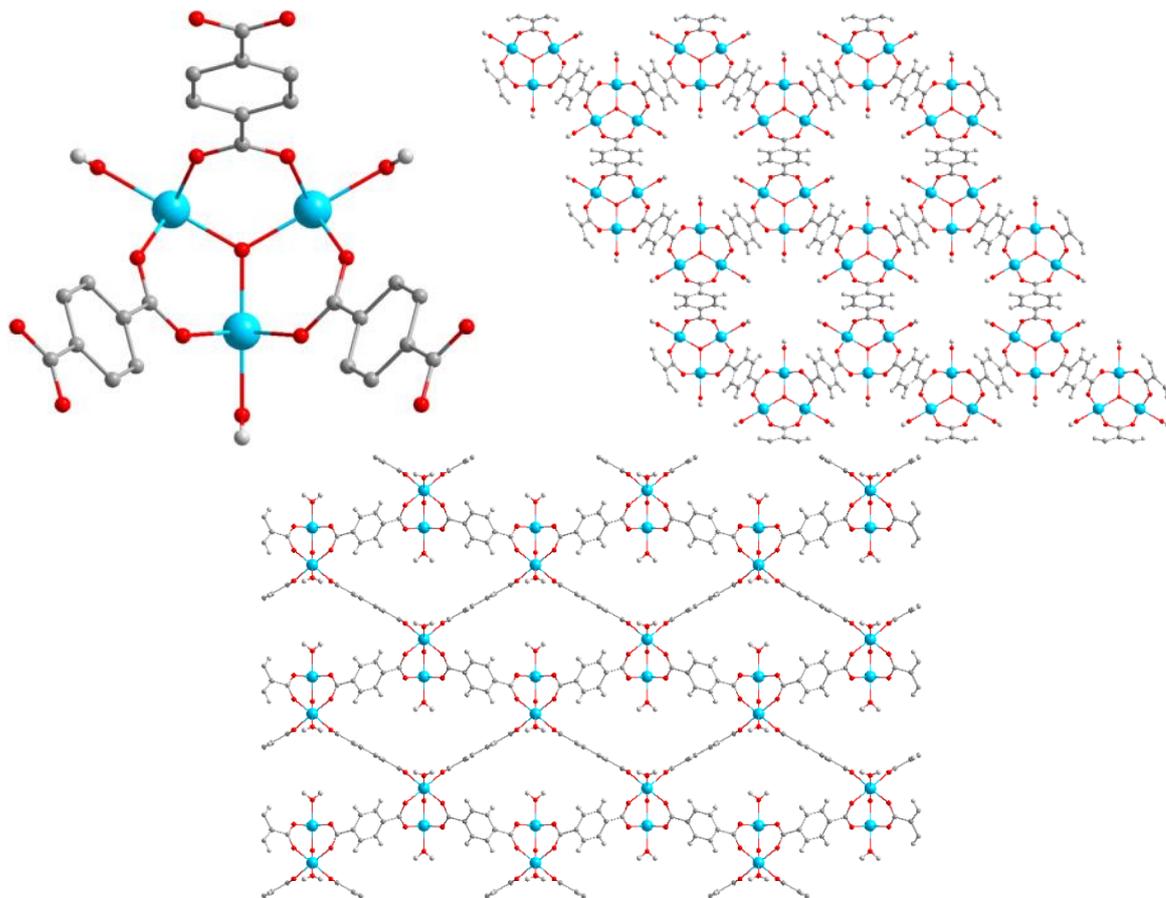


Рис. 16. Структура блока соединения $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**13**), демонстрирующая координационное окружение металла, и вид структуры вдоль осей *c* и *a*. Атомы Sc показаны голубым, O, красный, C, серый, H, белый

Перманентная пористость активированного каркаса $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ была подтверждена данными измерений изотерм сорбции N_2 , которая имеет форму типа I, соответствующую микропористым соединениям. Значение площади внутренней поверхности, рассчитанной по модели БЭТ составило $634 \text{ м}^2/\text{г}$. Изотермы сорбции H_2 полностью обратимы и также обладают формой, характерной для микропористых соединений. Теплота адсорбции H_2 при нулевом заполнении поверхности составила $5,25 \text{ кДж/моль}$, что характерно для большинства пористых МОКП без открытых металлических центров [56].

Кроме того, авторами были впервые получено аминзамещенное производное $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{NH}_2\text{-bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**14**) [42]. Оксодигидрокситерефталат скандия

$[\text{Sc}_3\text{O}((\text{HO})_2\text{-bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**15**), являющийся дигидроксизамещенным производным **13**, был получен в работе 57 взаимодействием нитрата или хлорида скандия с 2,5-дигидрокситерефталевой кислотой ($\text{H}_2((\text{HO})_2\text{-bdc})$) в смеси растворителей ДМФА/этанол/ H_2O в сольвотермальных условиях.

В работе [58] был получен изоретикулярный аналог оксотерефталата скандия(III) с 4,4'-бифенилдикарбоновой кислотой (H_2bpdc) в качестве лиганда, имеющим формулу $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bpdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**16**). Структура этого соединения построена на основе идентичных трехъядерных оксоракбоксилатных комплексов, связанных через линейные бифенилдикарбоксилатные мостики в трехмерный каркас. Увеличение длины органического лиганда приводит к значительному увеличению диаметра пор и доли свободных пустот в соединении. Соединение $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bpdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, как и другие аналоги, демонстрирует некоторую структурную гибкость. Несмотря на большой размер пор, сорбционные исследования показывают небольшую емкость каркаса по отношению к азоту (0,47 мл/г), что авторы связывают с взаимопрорастанием каркаса.

Оба изоретикулярных соединения $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ и $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bpdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ с терефталевой и бифенилдикарбоновой кислотами, соответственно, показали себя как не слишком активные катализаторы в реакции нуклеофильных алкенов с электрон-дефицитными альдегидами и реакции Фриделя-Крафтса между замещенным индолом и электрон-дефицитными алкенами. Это может быть связано с затрудненным доступом реагентов к активным центрам каркаса [58].

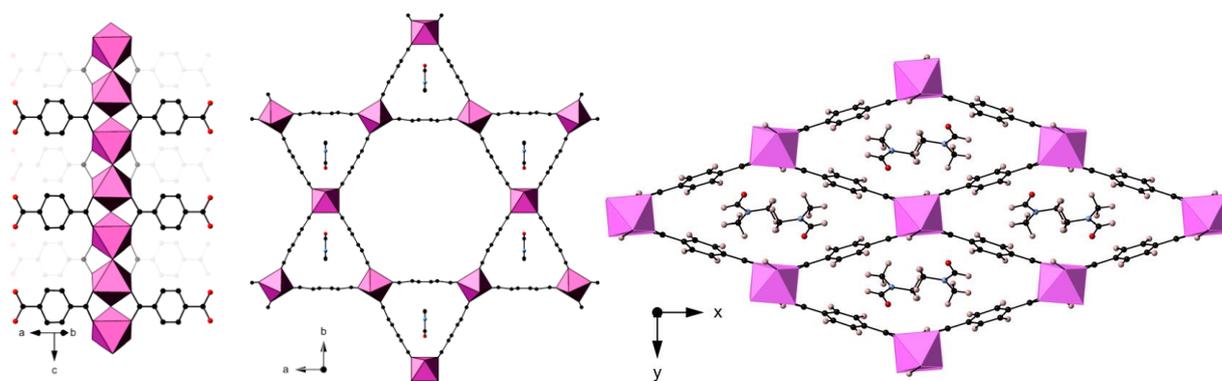


Рис. 17. Структура соединения $[\text{Sc}(\text{OH})(\text{bdc})]$ (**17**), показывающая строение соединения вдоль оси цепочки и перпендикулярно каналам (слева). Структура соединения $[\text{Sc}(\text{OH})(\text{bdc})]$ (**18**) (справа)

В работе [58] был синтезирован гидроксотерефталат скандия(III) $[\text{Sc}(\text{OH})(\text{bdc})]$ (**17**), являющийся структурный аналогом другого известного координационного полимера на основе ванадия(III) MIL-68 [59]. Координационный полимер **17** построен на основе цепочек, состоящих из октаэдров $\{\text{ScO}_6\}$. В аксиальных положениях находятся мостиковые гидроксильные группы, соединяющие вершины между собой в цепочки вдоль оси октаэдра. Октаэдры дополнительно попарно связываются двумя мостиковыми карбоксильными группами терефталат-анионов (рис. 17). В кристаллической структуре **17** цепочки располагаются параллельно друг другу и связаны между собой терефталатными мостиками, образуя гексагональную каналную структуру с диаметром каналов около 20 Å. Сорбционные измерения показали, что значение объема пор 0,1 мл/г, измеренного при сорбции N_2 ,

значительно ниже, чем для известных структурных аналогов (например, объем пор для [Ga(OH)(bdc)] составляет 0,46 см³/г, [60]). Несмотря на это, соединение **17** сорбирует значительные количества CO₂ (14 ммоль/г) при 196К, а полученный на основании данных сорбции углекислого газа объем пор (0,59 см³/г) оказался заметно выше, чем рассчитанный из изотерм сорбции азота. Каталитические исследования показали, что соединение является умеренно эффективным катализатором в реакциях нуклеофильных алкенов с электрон-дефицитными альдегидами и реакции Фриделя-Крафтса между замещенным индолом и метилвинилкетонем. Умеренная эффективность **17** объясняется отсутствием координационно ненасыщенных металлических центров, а также частичной блокировкой пор, что согласуется с данными сорбционных экспериментов [58].

Топологический изомер гидроксотерефталата скандия(III) **17** с ромбическими каналами был получен группой профессора Мовата. Соединение [Sc(OH)(bdc)] (**18**) было синтезировано при взаимодействии тригидрата нитрата скандия с терефталевой кислотой в диметилформамиде при 463К [51], а соответствующее нитропроизводное [Sc(OH)(NO₂-bdc)] (**19**) [42] получено по реакции тригидрата нитрата скандия с моонитротерефталевой кислотой в диэтилформамиде при 463К. Кристаллическая структура **18** является полным аналогом координационного полимера на основе хрома(III) MIL-53, синтезированного группой проф. Ферэ в 2002 году [61, 62]. Как и **17**, координационные структуры **18** и **19** построены на основе цепочек октаэдров {ScO₆} с мостиковыми гидроксид- и карбоксилат-анионами. Отличие заключается лишь в способе соединения этих цепочек органическими анионами в трехмерном каркасе и, соответственно, форме каналов (рис. 17). Согласно данным ТГА соединение **18** стабильно до 723К.

Известно, что хромсодержащий аналог MIL-53 [Cr(OH)(bdc)] демонстрирует значительное «дыхание» каркаса, зависящее от способа активации образца, что отражается на его сорбционных характеристиках [61, 63]. Аналогичные эффекты были обнаружены для соединения **18** при изучении его сорбционных свойств [51]. Так, полностью десольватированный каркас не сорбирует N₂. При 196К соединение **18** демонстрирует заметную сорбционную емкость по отношению к CO₂ (13,2 ммоль/г), а между кривыми сорбции и десорбции наблюдается гистерезис, связанный со структурными изменениями и переходами между «открытым» и «закрытым» состояниями каркаса (эффект дыхания), вследствие изменения давления CO₂. В работе [64] для объяснения и описания структурной динамики каркаса **18** при различных температурах (100–623К) и давлении CO₂ 0–0.9 бар (196К) были проведены теоретические расчеты, которые были подтверждены, *in situ* рентгеновской дифракцией на порошках.

В работе [65] изучали зависимость структурных изменений в каркасе от природы металлического центра и функциональных заместителей лигандов в серии производных MIL-53 [M(OH)(X-bdc)], где M=Al, Cr, Fe, Sc, X=Cl, CH₃, NO₂, в диапазоне давлений до 3 ГПа. Было показано, что для соединения на основе скандия не происходит перехода из моноклинной формы в триклинную во всем исследуемом диапазоне давлений в отличие от координационных полимеров на основе Al, Cr, Fe, для которых природа металла влияет на величину давления, при котором происходит структурный переход из моноклинной формы в триклинную.

В статье [66] авторы использовали методику синтеза соединения **18** [51] как основу для получения нового аналога MIL-53, используя в синтезе смесь терефталевой и изофталевой кислоты. Полученные кристаллические порошки далее помешались в этанольный раствор нитрата европия(III). Полученный композитный материал, содержащий катионы европия, использовали для флуоресцентного определения бензоилуксусной кислоты, биологического маркера стирола и полистирола. Было показано, что полученный композит является редким примером «turn-on» люминесценции и может быть использован для быстрого определения малых количеств бензоилуксусной кислоты в моче и сыворотке крови вплоть до миллионных долей (схема 5).

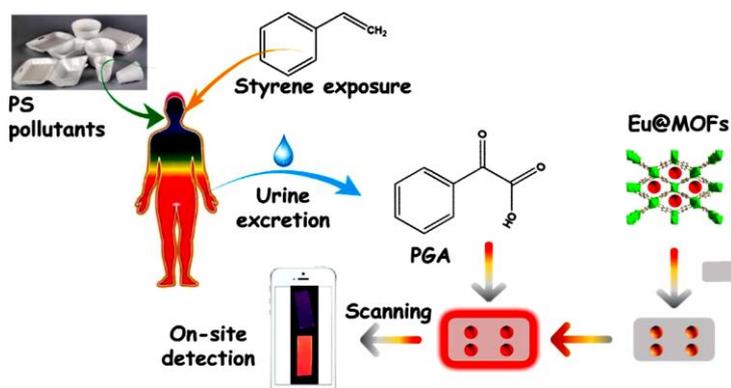


Схема 5. Схема проведения анализа из статьи [66]

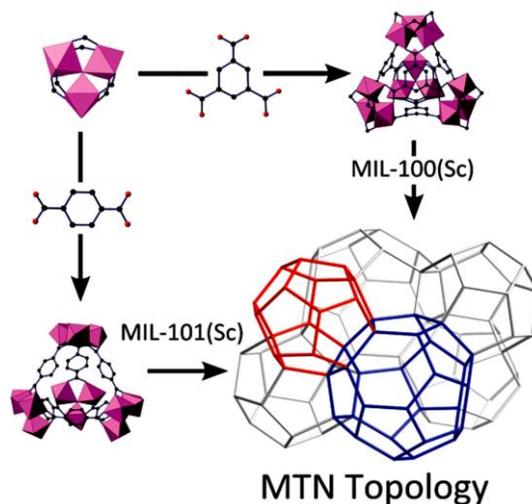


Рис. 18. Схема синтеза и структуры MIL-100 (Sc) (**20**) и MIL-101 (Sc) (**21**) [58]

Оксотерефталат скандия(III) $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**20**) построен на основе тех же самых трехъядерных оксокарбоксилатных комплексов, связанных через остатки терефталевой кислоты [51, 67]. Кристаллические порошки соединения получали при взаимодействии нитрата скандия и кислоты в ДМФА либо диэтилформамиде при 393–423К. В отличие от предыдущих примеров, в **20** трехъядерные фрагменты $\{\text{Sc}_3(\mu_3\text{-O})(\text{COO})_6\}$ выступают в роли вершин тетраэдра, в котором терефталатные анионы играют роль ребер. Такие тетраэдрические мотивы объединяются через вершины с образованием цеолитоподобной структуры типа MTN с очень большими внутренними полостями, достигающими диаметром 3,4 нм, что позволяет относить соединение к классу мезопористых материалов. По

своей структуре соединение полностью идентично оксотерефталату хрома(III) $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ MIL-101, хорошо известному в области пористых координационных полимеров (рис. 18) [68]. Сорбционные измерения N_2 для соединения **20**, активированного при нагревании показывают микропористую структуру соединения, хотя объем пор ($0,16 \text{ см}^3/\text{г}$) и площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ ($680 \text{ м}^2/\text{г}$) [58], значительно меньше ожидаемого, и чем для хромсодержащего аналога MIL-101 ($2,0 \text{ см}^3/\text{г}$) [69], что может быть связано с частичной блокировкой пор при термической активации. При изменении сорбции образца соединения активированного без нагревания значения площади внутренней поверхности достигает значения $2800 \text{ м}^2/\text{г}$ [67], сравнимое, но все же заметно меньше, чем полученное для хромового MIL-101 ($4100 \text{ м}^2/\text{г}$) [69].

В работе [58] авторы изучили каталитические свойства $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**20**) в реакциях образования связей C—C и двойных связей C—N. Эффективность соединения в качестве катализаторов была исследована в реакциях, катализируемых кислотами Льюиса, таких как реакция нуклеофильных алкенов с электрон-дефицитными альдегидами, реакция Фриделя-Крафтса между гетероциклическими соединениями и электрон-дефицитными алкенами и реакции образования кетиминов и альдиминов. $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ показал небольшую каталитическую активность, по-видимому, связанную с недостаточной стабильностью каркаса в условиях проведения реакций.

Другим часто используемым в химии МОКП лигандом является тримезиновая кислота и ее изоретикулярные аналоги (схема 6). Треугольная геометрия тримезата позволяет получать соединения с более сложными топологиями и повышает общую жесткость получаемых каркасов. Также нередко встречаются МОКП на основе тетракарбоновых кислот, остальные поликарбоксилатные мостиковые лиганды встречаются заметно реже.

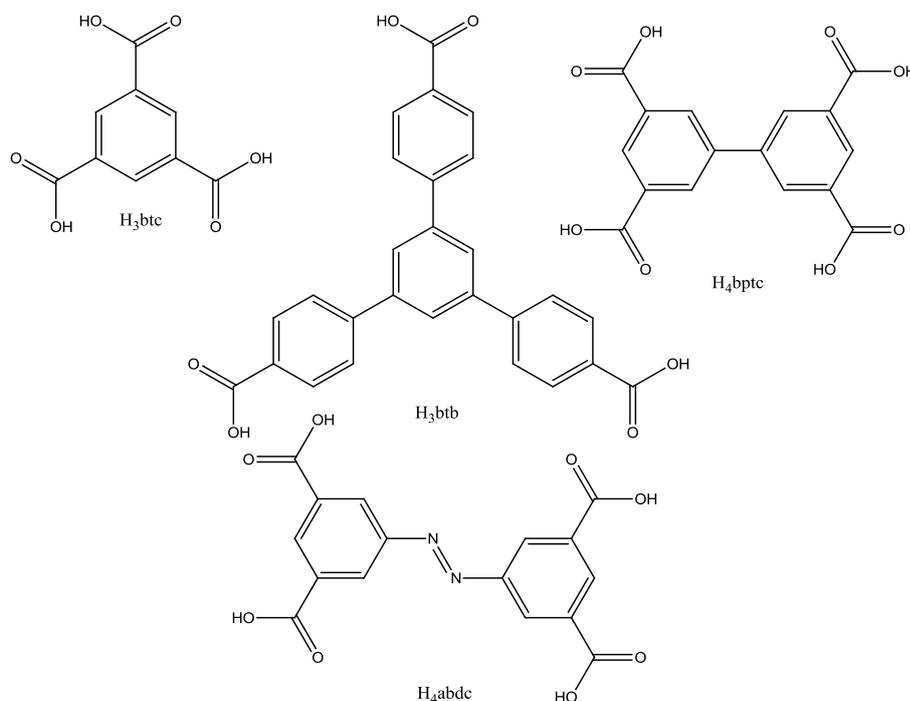


Схема 6. Структура тримезиновой кислоты (H_3btc), 1,3,5-трис(4-карбоксифенил)бензола (H_3btb), 3,3',5,5'-бифенилтетракарбоновой (H_4bptc) и 4,4'-дiazобензотетракарбоновой кислоты (H_4abdc) и их обозначения

При использовании тримезиновой (H_3btc) кислоты в синтезе СОКП был получен оксотримезат скандия(III) $[Sc_3O(btc)_2(H_2O)_3]$ (**21**), построенный на основе тех же самых трехъядерных оксокарбоксилатных комплексов, связанных через остатки кислоты [51]. Кристаллические порошки соединения получали при взаимодействии нитрата скандия и тримезиновой кислоты в ДМФА при 373К. Трехъядерные фрагменты $\{Sc_3(\mu_3-O)(COO)_6\}$ выступают в роли вершины тетраэдра, в котором тримезатные анионы играют роль граней. Такие тетраэдрические мотивы объединяются через вершины с образованием цеолитоподобной структуры типа MTN с очень большими внутренними полостями, достигающими диаметром 3,0 нм, что позволяет относить соединение к классу мезопористых материалов. По своей структуре соединение полностью идентично оксотримезату хрома(III) MIL-100 (рис. 18) [68]. Изотерма сорбции N_2 для **21** имеет вид двухступенчатой кривой, что соотносится с микро-мезопористой природой материала. Объем сорбированного N_2 составляет 27 ммоль/г при 77К, а CO_2 – 21,34 ммоль/г при 195К [51]. Максимальная измеренная площадь внутренней поверхности, вычисленная по методу БЭТ, составила 1400 m^2/g [58], что ниже чем для хромового MIL-100 (3100–4230 m^2/g) [70, 71]. Благодаря относительно высокой пористости, химической устойчивости СОКП **20** и **21**, а также интенсивному параллельному изучению соответствующих алюминий-, хром-, железо- и других металлсодержащих аналогов каркаса MIL-101, в литературе появился ряд работ, в которых подробно описываются функциональные свойства этих соединений, прежде всего, сорбционных и каталитических [72–75]. Кроме того, сорбционные и каталитические свойства $[Sc_3O(btc)_2(H_2O)_3]$ и биметаллических $[(Sc_{3-x}M_xO(btc)_2(H_2O)_3)]$ ($M=Al, Cr, Fe$) были изучены в работах [58, 76–80].

В работе [76] авторы с помощью ИК-спектроскопии при разных температурах изучили термодинамику взаимодействий адсорбированных молекул H_2 с координационно ненасыщенными центрами металла в $[Sc_3O(btc)_2(H_2O)_3]$ (**21**). Авторы рассчитали величины энтальпии и энтропии адсорбции, которые составили $-11,2$ кДж/моль и -120 Дж/моль·К, соответственно.

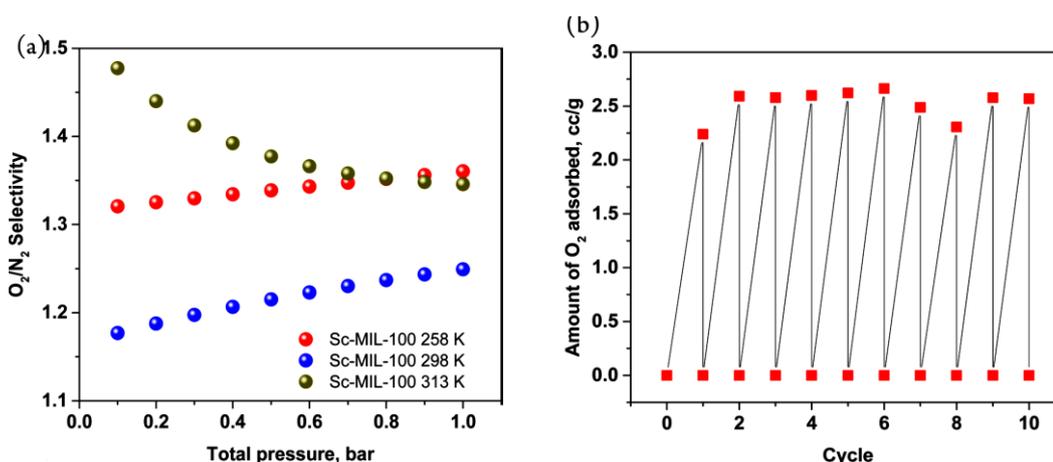


Рис. 19. Селективность (a) и цикличность (b) сорбции O_2 $[Sc_3O(btc)_2(H_2O)_3]$ (**21**) [77]

В работе [77] авторы изучили причины селективности сорбции $[Sc_3O(btc)_2(H_2O)_3]$ (**21**) по отношению к O_2 из смеси O_2/N_2 . С помощью расчетов методами Монте-Карло и теории функционала плотности было показано, что селективность связана с внутренними

искажениями в каркасе, при которых адсорбированная молекула O_2 направленно взаимодействует с металлическими центрами внутри тетраэдрической полости и вызывает изменения в структуре узла. Была показана цикличность сорбции O_2 $[Sc_3O(btc)_2(H_2O)_3]$, соединение может обратимо сорбировать O_2 по крайней мере десять раз подряд без дополнительной активации между циклами и без потери емкости адсорбированного газа (рис. 19).

В работе [58] авторы изучили каталитические свойства $[Sc_3O(btc)_2(H_2O)_3]$ (**21**) в реакциях образования связей C—C и двойных связей C—N. Эффективность соединения в качестве катализатора была исследована в реакциях, катализируемых кислотами Льюиса, таких как реакция нуклеофильных алкенов с электрон-дефицитными альдегидами, реакция Фриделя-Крафтса между гетероциклическими соединениями и электрон-дефицитными алкенами и реакции образования кетиминов и альдиминов. Исследования показали, что $[Sc_3O(btc)_2(H_2O)_3]$ является активным, селективным гетерогенным катализатором в каждой из реакций. Выход продукта в большинстве изученных реакций составлял более 90 %. Практически во всех случаях эффективность каркаса на основе скандия оказалась выше, чем эффективность изоструктурных аналогов на основе других трехвалентных металлов.

В работе [78] авторы сравнили текстурные, кислотные и каталитические свойства $[M_3O(btc)_2(H_2O)_3]$, где $M = Al, Cr, Sc, V$. Авторы с помощью метода ИК-спектроскопии показали, что кислотность активных центров уменьшается в ряду $Al > Cr > V > Sc$. Каталитическая активность каркасов была исследована в реакциях присоединения метанола либо 1-пропанола к 3,4-дигидро-2H-пирану. Для $[Sc_3O(btc)_2(H_2O)_3]$ в случае метанола выход продукта составил 100 %, а в случае 1-пропанола удалось достигнуть лишь 25 % выхода при комнатной температуре и 80 % при 333К.

Авторы продолжили изучение каталитических свойств $[M_3O(btc)_2(H_2O)_3]$ ($M = Al, Cr, Fe, In, Sc, V$) в работе [79], используя конденсацию Принса в качестве модельной реакции. Авторы с помощью метода ИК-спектроскопии показали, что кислотность активных центров уменьшается в ряду $Al > Cr > V > In \approx Fe > Sc$. Было показано, что все каркасы обладают 100 % селективностью к образованию нопола при взаимодействии β -пинена и формальдегида. Наибольшие выходы (более 90 % после 20 минут реакции) продемонстрировали каркасы на основе V и Sc, в целом эффективность катализаторов уменьшалась в ряду $V > Sc >> Fe > Al > Cr > In$, что согласуется с экспериментально определенными значениями количеств доступных активных металлических центров в ряду изоструктурных каркасов.

В работе [80] авторы провели исследование каталитических свойств смешанно-металлических каркасов $[Sc_{3-x}M_xO(btc)_2(H_2O)_3]$, ($M = Al, Cr, Fe$) в реакциях tandemного образования связей C—C и окисления спиртов. Было показано, что каталитическая активность каркаса растет по мере увеличения содержания скандия в каркасе, а ослабляющее влияние второго металла в каркасе снижается в ряду $Al > Fe > Cr$.

Соединение **22** состава $[Sc_3O(btb)_2(H_2O)_3]$ ($H_3btb = 1,3,5$ -трис(4-карбоксифенил)бензол) может быть получено по реакции между гидратом хлорида скандия и H_3btb в сольвотермальных условиях в подкисленной смеси растворителей (диметилформамид, тетрагидрофуран, дихлорметан, вода) [50]. Согласно данным PCA соедине-

ние **22** так же, как несколько описанных ранее соединений, построено на основе трехъядерных вторичных строительных блоков $[\text{Sc}_3(\text{O})(\text{O}_2\text{CR})_6]$. Каждый трехъядерный строительный блок связывается с 12-ю соседними блоками с помощью шести мостиковых лигандов btb^{3-} , образуя высокопористую структуру, содержащую каналы диаметром 23 Å (рис. 20). Координационный полимер обладает высокой термической стабильностью: *in situ* дифракция на порошках при повышенной температуре показала сохранение кристалличности до 350°C. С помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии авторы также показали, что координированные молекулы воды не могут быть удалены из свежесинтезированного соединения при нагревании даже при 350°C. Однако, в отличие от соединения **13**, при замене гостевых молекул на ацетон в соединении **22** удается добиться полного удаления координированных молекул воды при 250°C.

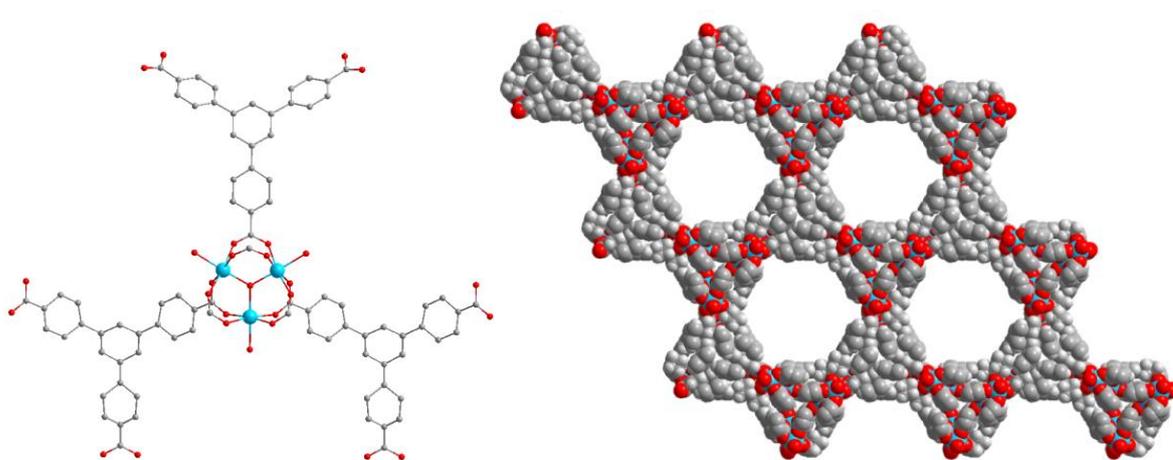


Рис. 20. Структура блока соединения $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{btb})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (**22**), демонстрирующая координационное окружение металла, и вид структуры вдоль оси *c*. Атомы Sc показаны голубым, O, красный, C, серый, H, белый

Авторы [50] провели исследование сорбционных свойств соединения для активированного образца **22**, полученного прямым нагреванием свежеприготовленного материала (образец **22a**) и для образца, полученного заменой гостевых молекул на ацетон с последующим нагреванием (образец **22b**). Вне зависимости от способа активации, форма изотерм сорбции носит ступенчатый характер, хотя расчеты показывают, что изотерма принадлежит типу I, характерному для микропористых сорбентов. Значение рассчитанной площади внутренней поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ составило 1233 м²/г и 1511 м²/г для **22a** и **22b**, соответственно. Интересно, что многоступенчатая активация каркаса не только повышает пористость образца, но и существенно увеличивает теплоту адсорбции молекул H_2 при нулевом давлении. Так, энтальпия адсорбции водорода составила 2,59 кДж/моль для **22a** и 6,90 кДж/моль для образца **22b**. Существенный рост теплоты адсорбции связан с генерацией открытых металлических центров в каркасе при двухстадийной активации соединения. Эти результаты демонстрирует важность правильно подобранной процедуры активации для получения материалов с более высокими характеристиками сорбции газов.

В работе [81] был синтезирован координационный полимер $[\text{Sc}_2(\text{bptc})(\text{OH})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1,25}$ (**23**) (H_4bptc = 3,3',5,5'-бифенилтетракарбоновая кислота). Соединение **23** было получено в условиях сольвотермального синтеза при взаимодействии гидрата трифлата скандия с H_4bptc в слегка подкисленной смеси растворителей

ДМФА/ТГФ/Н₂О. Структура соединения **23** построена на основе биядерного вторичного строительного блока $\{\text{Sc}_2(\mu^2\text{-OH})(\text{O}_2\text{CR})_4\}$, в котором каждый из атомов скандия находится в октаэдрическом координационном окружении из 6 атомов О, 4 из которых принадлежат 4 разным карбоксилатным анионам bptc^{4-} и два принадлежат двум $\mu^2\text{-OH}$, соединяющим скандиевые центры между собой (рис. 21). Блоки $\{\text{Sc}_2(\mu^2\text{-OH})(\text{O}_2\text{CR})_4\}$ образуют $\{\text{Sc}_2\text{O}_{11}\}$ диоктаэдры, которые связываются друг с другом с помощью мостиковых тетракарбоксилатных лигандов bptc^{4-} , формируя трехмерную структуру с каналами диаметром 8,1 Å.

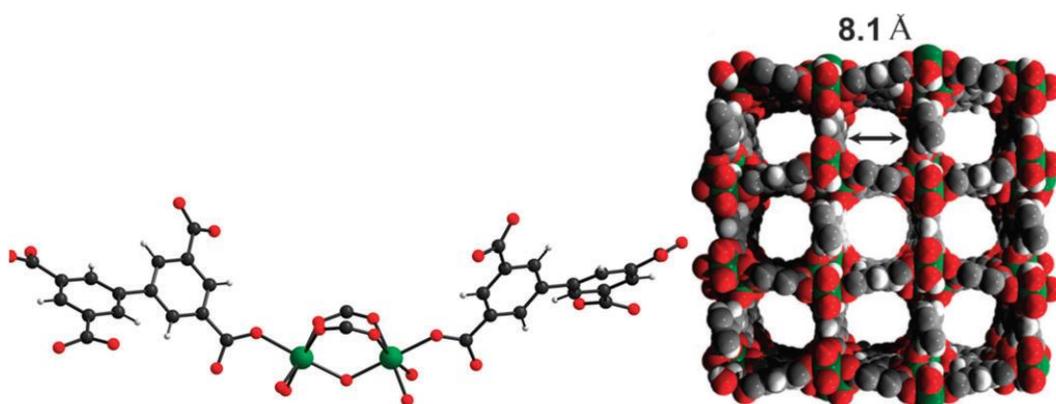


Рис. 21. Структура блока соединения $[\text{Sc}_2(\text{bptc})(\text{OH})_2]$ (**23**), демонстрирующая координационное окружение металла, и вид структуры вдоль оси *b*. Атомы Sc показаны зеленым, О, красный, С, черный, Н, белый

In situ дифракция на порошках при повышенной температуре показала, что соединение сохраняет кристалличность до 500°C. Соединение может быть активировано заменой растворителя на ацетон с последующим нагреванием. Изотерма сорбции N₂ при 77К имеет форму, соответствующую типу I, что подтверждает микропористость соединения и полную активацию каркаса. Рассчитанный по методу Дубинина-Астахова диаметр пор составляет 7,5 Å, что в целом соответствует структурным данным. Значение рассчитанной площади внутренней поверхности $S_{\text{БЭТ}}$, согласно расчетам, составило 1350 м²/г. Изотермы сорбции H₂ при 87К показывает общую емкость в 2,14 % по массе при 1 баре, и 3,84 % по массе при 20 барах. Теплота адсорбции составила 5,96 кДж/моль при нулевом заполнении.

В работе [1] авторы изучили сорбцию паров воды при комнатной температуре и возможность сорбции CO₂ при разной относительной влажности для соединения $[\text{Sc}_2(\text{bptc})(\text{OH})_2]$. Исследования показали, что значение сорбционной емкости CO₂ возрастает с 4,2 % по массе в сухих условиях до 10,2 % по массе при 20 % относительной влажности при 30°C. В работе [3] авторы продолжили исследование и изучили селективную сорбцию CO₂ из смеси CO₂/CH₄ в присутствии паров воды. Исследования показали, что соединение обладает значением сорбционной емкости CO₂ в 4,3 % по массе при 30°C, которое двукратно возрастает (9,3% по массе) при повышении относительной влажности до 40 %.

Авторы также изучили сорбционные свойства и селективность соединения $[\text{Sc}_2(\text{bptc})(\text{OH})_2]$ [82] по отношению CO₂, N₂ и углеводородам (рис. 22). Соединение демонстрирует высокие значения сорбции CO₂ при низких давлениях и сравнимые с лучшими значения селективности по отношению к N₂ в смеси CO₂/N₂ при относительно невысокой

теплоте адсорбции (29,5 кДж/моль).

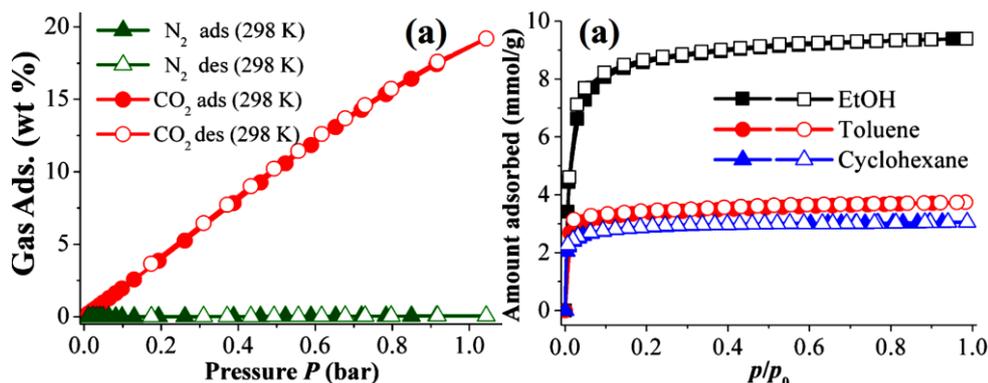


Рис. 22. Изотермы сорбции CO₂ и N₂ при 298K (слева) и этанола, толуола и циклогексана при 298K (справа) для соединения [Sc₂(bptc)(OH)₂] (23)

Расчеты по методам Монте-Карло и теории функционала плотности показывают расположение центров адсорбции и объясняют высокие значения сорбции CO₂ (рис. 23). Гидроксильная группа взаимодействует с адсорбированной молекулой CO₂, это взаимодействие дополнительно стабилизируется слабыми водородными связями между ближайшими СН-группами.

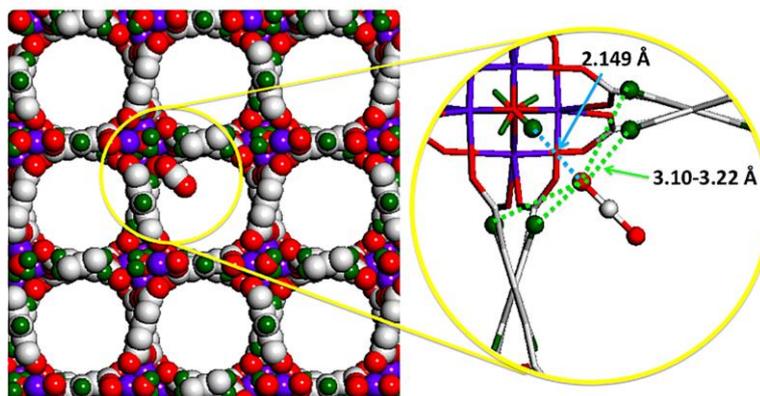


Рис. 23. Центры адсорбции CO₂ в соединении [Sc₂(bptc)(OH)₂] (23), рассчитанные с помощью теории функционала плотности

Расчеты по методу Монте-Карло также объясняют высокое значение сорбции этилового спирта по сравнению с невысокими значениями сорбции неполярных толуола и циклогексана. Расчеты по теории функционала плотности подтверждают образование сильных водородных связей между молекулой этанола и атомом водорода гидроксильной группы каркаса (рис. 24).

Расчеты по теории функционала плотности показывают, что в случае толуола, основное влияние на расположение молекулы в порах каркаса оказывают взаимодействия с атомами углерода ароматических колец толуола и лигандов в стенках пор каркаса и π-π стекинг взаимодействия (рис. 25). Расстояния между атомами углерода толуола и атомами углерода лигандов лежат в диапазоне от 3,74 до 4,25 Å. Расстояния между ароматическими кольцами при π-π стекинге лежат в диапазоне от 3,37 до 3,78 Å.

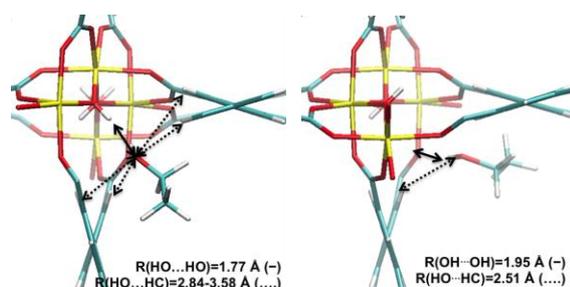


Рис. 24. Центры адсорбции молекулы этанола в соединении $[\text{Sc}_2(\text{bptc})(\text{OH})_2]$ (**23**), рассчитанные с помощью теории функционала плотности

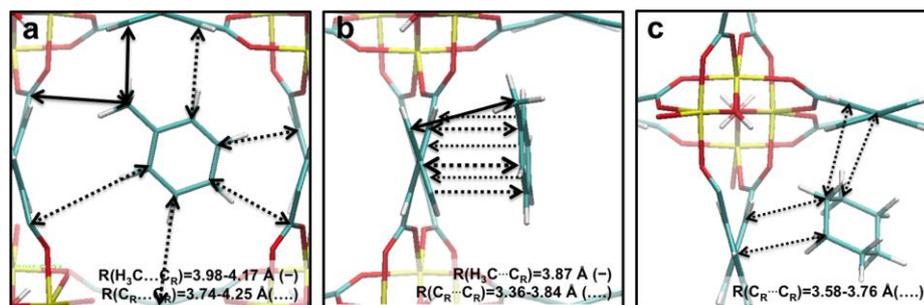


Рис. 25. Центры адсорбции молекул толуола (*a*, *b*) и циклогексана (*c*) в соединении $[\text{Sc}_2(\text{bptc})(\text{OH})_2]$ (**23**), рассчитанные с помощью теории функционала плотности

В работе [83] авторы провели исследование сорбции паров иода изоструктурными аналогами соединения **23** $[\text{M}_2(\text{bptc})(\text{OH})_2]$, где $\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Fe}, \text{In}$. Было показано, что скандиевый аналог может сорбировать до 1,54 весовых эквивалента иода, при этом сорбция является полностью обратимой, а каркас сохраняет структуру. С помощью комбинации экспериментальных и теоретических методов авторы смогли определить центры связывания и взаимного расположения молекул иода в порах каркаса. Было показано, что молекулы иода самоагрегируются в цепочки, что приводит к высокоэффективной сорбции молекул иода каркасом с рекордной плотностью гостевых молекул иода внутри пор каркаса, $3,08 \text{ г/см}^3$.

В работе [51] при взаимодействии нитрата скандия и 3,3',5,5'-азобензентетракарбоновой кислотой (H_4abtc) в ДМФА синтезировано соединение $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)(\text{abtc})_{1,5}]$, являющимся аналогом координационных полимеров семейства *soc*MOF со скандием в качестве металлического центра (**24**). Соединение содержит в своей основе трехъядерный блок $\{\text{Sc}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\}$. Эти блоки служат узлами решетки и соединяются между собой диазобензолтетракарбоксилатными лигандами в структуру с топологией *soc* и диаметром пор 5 \AA . Исследование сорбционных характеристик полученного соединения показало, что скандиевый аналог *soc*MOF обладает большим объемом пор по азоту ($0,57 \text{ см}^3/\text{г}$), чем индиевый аналог $[\text{In}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)(\text{abtc})_{1,5}]$ ($0,54 \text{ см}^3/\text{г}$). В работе [58] было показано, что *soc*MOF (Sc), показывает крайне низкую эффективность в качестве катализатора реакций образования связей C—C и C—N, что может быть связано со слишком малым диаметром пор в каркасе, что затрудняет доступ реагентов к активным центрам, и низкой активностью поверхности катализатора.

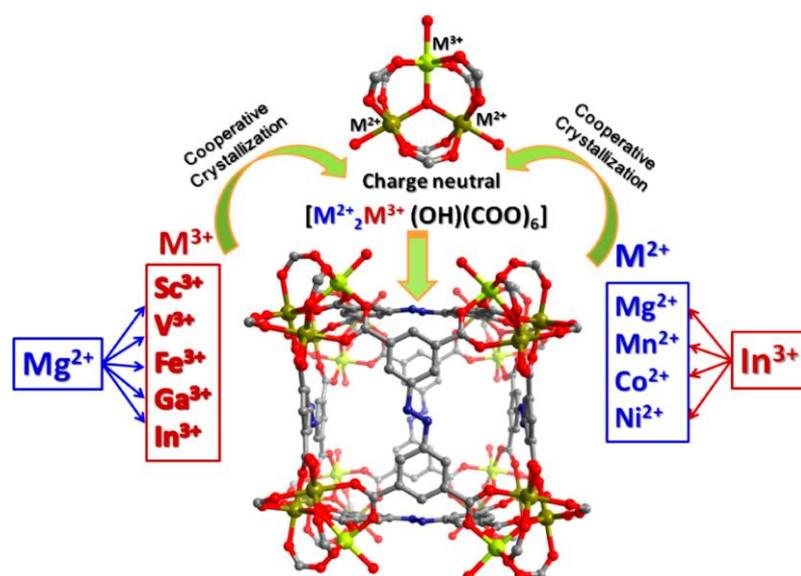


Схема 7. Схема синтеза гетерометаллических аналогов соединения **24** [84]

В работе [84] была получена и исследована серия из восьми гетерометаллических соединений на основе двух- и трехзарядных металлов $[M^{2+}_2M^{3+}(OH)(COO)_6]$ ($M^{2+} = Mg^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$, $M^{3+} = Fe^{3+}, In^{3+}, Ga^{3+}, V^{3+}, Sc^{3+}$), являющихся структурными аналогами соединения **24**. Кристаллические порошки всех соединений были получены при взаимодействии соответствующих солей (нитратов, хлоридов и ацетатов в зависимости от синтеза) металлов с H_4abtc в подкисленных азотной кислотой смесях растворителей диметилацетамида, ацетонитрила диэтилфорида и воды (схема 7). Было показано, что некоторые из полученных соединений, а именно $[FeMg_2(H_2O)_3(OH)(abtc)_{1,5}]$ обладают высокими значениями сорбции CO_2 (9,27 ммоль/г при 273K) сравнимые с рекордными для MOF-74. Теплота изостерической адсорбции CO_2 для $[VMg_2(H_2O)_3(OH)(abtc)_{1,5}]$ имеет рекордное значение в $-79,6$ Дж/моль. Кроме того, в работе впервые была показана зависимость соотношения заряда катиона к его радиусу и изостерической теплоты адсорбции диоксида углерода.

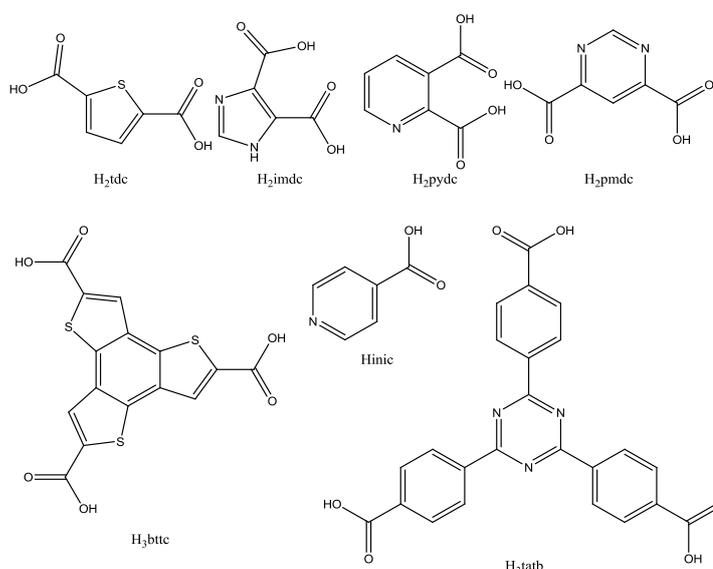


Схема 8. Структура гетероциклических лигандов, упомянутых в обзоре, и их обозначения

Довольно разнообразна структурная химия скандиевых МОКП на основе ароматических гетероциклических лигандов, содержащих как пятичленные, так и шестичленные циклы (схема 8). Гетероатомы в цикле могут не только влиять на построение структуры и свойства получаемых соединений, но также и участвовать в координации металла и приводить к получению новых топологий.

В работе [81] синтезирован координационный полимер $[\text{Sc}(\text{tdc})(\text{OH})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2,6}$ (**25**) (H_2tdc = 2,5-тиофендикарбоновая кислота). Кристаллы соединения были получены при взаимодействии гидрата трифлата скандия с соответствующей кислотой в слегка подкисленной смеси растворителей ДМФА/ТГФ/ H_2O . Структура соединения построена на основе такого же биядерного вторичного строительного блока $[\text{Sc}_2(\mu^2\text{-OH})(\text{O}_2\text{CR})_4]$ как и в соединении **23**, в котором каждый из атомов скандия находится в октаэдрическом координационном окружении, соединенных между собой дикарбоксилатными лигандами tdc^{2-} , формируя трехмерную структуру с каналами диаметра 6,3 Å (рис. 26). *In situ* дифракция на порошках при повышенной температуре показала, что соединение сохраняет кристалличность до 350°C. Соединение может быть активировано заменой растворителя на ацетон с последующим нагреванием. Изотерма сорбции N_2 при 77К имеет форму, соответствующую типу I, что подтверждает микропористость соединения и полную активацию каркаса. Рассчитанный по методу Дубинина-Астахова диаметр пор составляет 6,2 Å, что в целом соответствует структурным данным. Значение площади внутренней поверхности, вычисленное по методу $S_{\text{БЭТ}}$, составило 1514 м²/г. Изотермы сорбции H_2 при 87К показывают общую емкость в 2,31 % по массе при давлении 1 бар, и 4,44% по массе при 20 бар. Рассчитанная теплота адсорбции составила 6,65 кДж/моль при нулевом заполнении. Авторы также изучили сорбционные свойства соединения в серии последующих работ [2, 82].

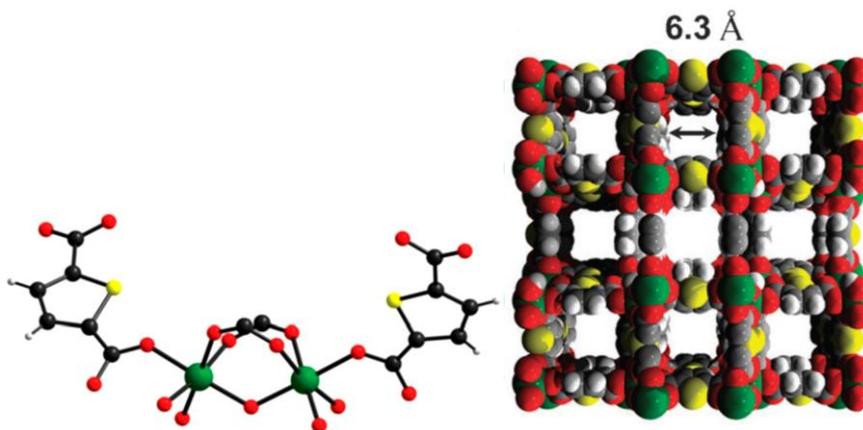


Рис. 26. Структура блока соединения $[\text{Sc}(\text{tdc})(\text{OH})]$, демонстрирующая координационное окружение металла, и вид структуры вдоль оси *c*. Атомы Sc показаны зеленым, O, красный, C, черный, S, желтый, H, белый

В работе [2] авторы изучили селективную сорбцию CO_2 из смеси газов CO_2/CH_4 в присутствии паров воды для соединения $[\text{Sc}(\text{tdc})(\text{OH})]$. Исследования показали, что соединение обладает общим значением сорбционной емкости CO_2 в 1,47 % по массе при 30°C, которое семикратно возрастает (9,90 % по массе) при повышении относительной влажности до 40 %.

Авторы также изучили сорбционные свойства и селективность соединения [Sc(tdc)(OH)] [82] по отношению CO₂, N₂ и углеводородам (рис. 27).

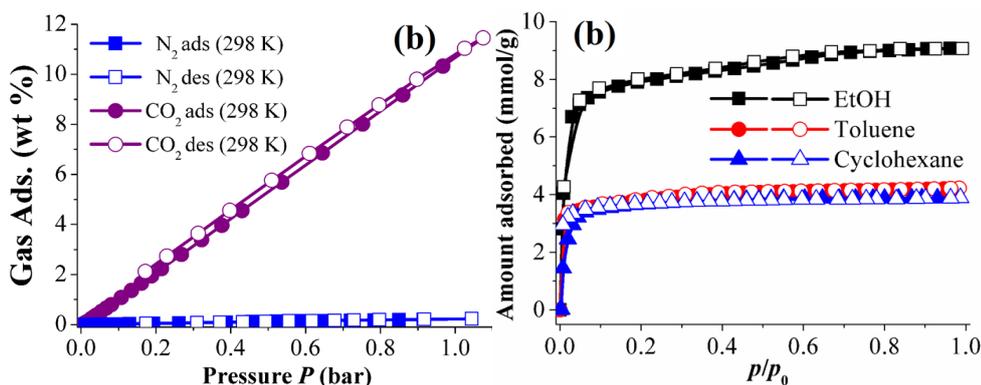


Рис. 27. Изотермы сорбции CO₂ и N₂ при 298К (слева) и этанола, толуола и циклогексана при 298К (справа) для соединения [Sc(tdc)(OH)] (25)

Расчеты по методам Монте-Карло и теории функционала плотности показывают расположение предпочтительных центров адсорбции. В рассчитанной структуре имеются кооперативные взаимодействия между адсорбированной молекулой CO₂, гидроксильной группой и СН-группами (рис. 28). Невысокие значения сорбции неполярных толуола и циклогексана по сравнению с этанолом объясняются расчетами по методу Монте-Карло. Расчеты по теории функционала плотности подтверждают образование сильных водородных взаимодействий между молекулой этанола и гидроксильной группой каркаса (рис. 29).

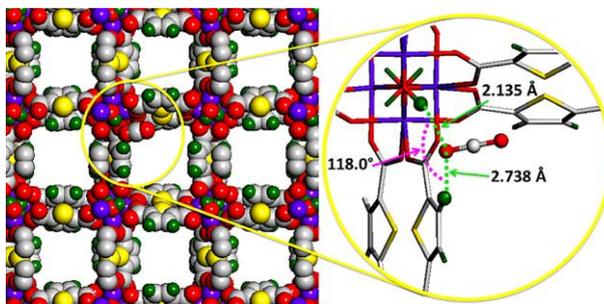


Рис. 28. Центры адсорбции CO₂ в соединении [Sc(tdc)(OH)] (25), рассчитанные с помощью теории функционала плотности

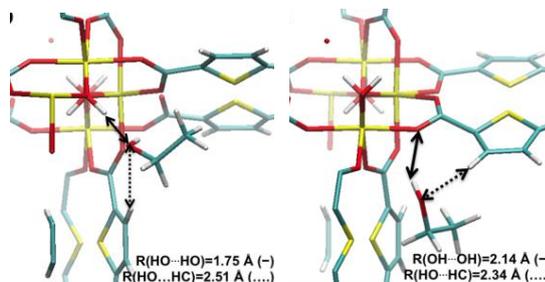


Рис. 29. Центры адсорбции молекулы этанола в соединении [Sc(tdc)(OH)], рассчитанные с помощью теории функционала плотности

В работе [85] при взаимодействии нитрата скандия и изоникотиновой кислоты в гидротермальных условиях был получен координационный полимер $[\text{Sc}(\text{OH})(\text{inic})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**26**) (Hinic = изоникотиновая кислота). В структуре соединения **26** есть два типа координации катионов скандия: катионы $\text{Sc}(1)$ находятся в октаэдрическом координационном окружении из двух атомов O двух кристаллографически независимых изоникотинат-анионов, двух атомов O двух гидроксид-анионов и двух атомов O двух координированных терминальных молекул воды. Катионы $\text{Sc}(2)$ находятся в октаэдрическом координационном окружении из 4 атомов O четырех независимых изоникотинат-анионов и двух атомов O двух гидроксид-анионов. Один из изоникотинат-анионов и один гидроксид-анионов являются мостиковыми и попарно связывают катионы $\text{Sc}(1)$ и $\text{Sc}(2)$, образуя цепочки вдоль оси a . Соседние цепочки связываются за счет π - π стекинг-взаимодействий между пиридиновыми кольцами лигандов (расстояние между плоскостями колец 3,3 Å) (рис. 30).

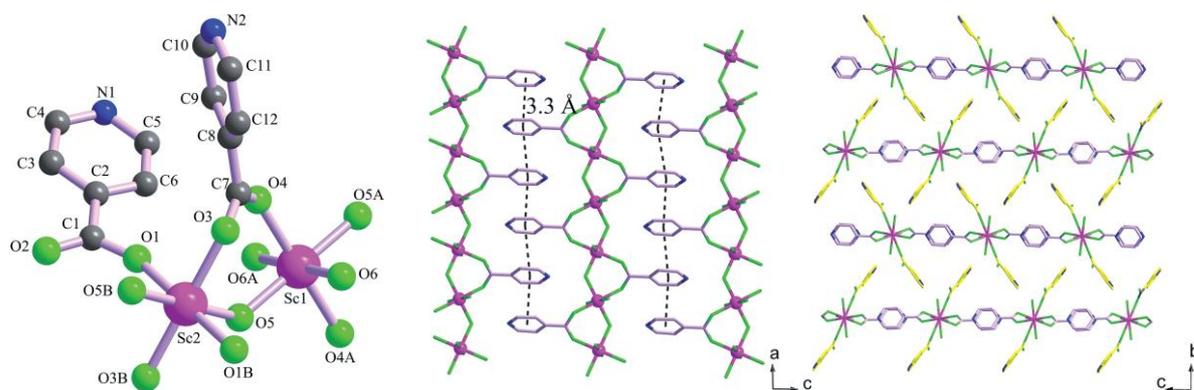


Рис. 30. Структура блока соединения $[\text{Sc}(\text{OH})(\text{inic})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**26**), демонстрирующая координационное окружение металла, и вид структуры вдоль осей b и a

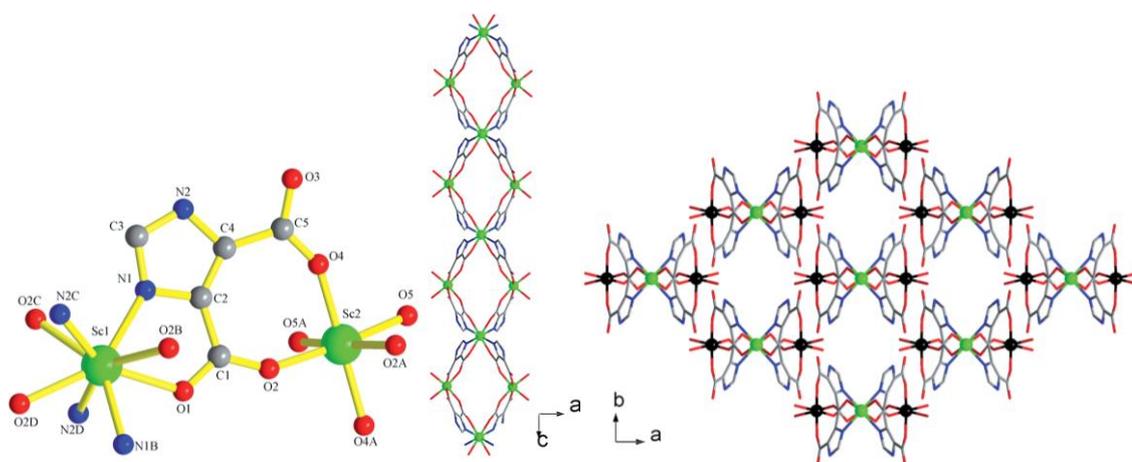


Рис. 31. Структура блока соединения $[\text{Sc}_3(\text{imdc})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**27**), демонстрирующая координационное окружение металла, и вид структуры вдоль осей b и a

Соединение $[\text{Sc}_3(\text{imdc})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**27**) было получено при взаимодействии нитрата скандия и 4,5-имидазолдикарбоновой кислоты (H_2imdc = 4,5-имидазолдикарбоновая кислота) в подкисленном соляной кислотой ацетонитриле при нагревании. В структуре соединения также есть два типа координации катионов скандия. Катионы $\text{Sc}(1)$ находятся в координационном окружении из 4 атомов O и 4 атомов N четырех независимых имидазолилкарбоксилат-анионов, хелатно связанных с катионом ме-

тала. Катионы Sc(2) находятся в октаэдрическом координационном окружении из 4 монодентантно связанных атомов О карбоксильных групп двух независимых лигандов и двух атомов О двух гидроксид-анионов. Катионы Sc(1) и Sc(2) связываются между собой с помощью мостикового имидазолдикарбоксилата, образуя цепочки вдоль оси *c*. Цепочки имеют форму бабочки и не связаны с соседними цепочками (рис. 31).

Авторы изучили каталитические свойства полученных соединений в реакции цианосилилирования ароматических альдегидов. Оба соединения являются селективными гетерогенными катализаторами в изученных реакциях, причем соединение **26** приводит к 100 % выходам в случае альдегидов с замещенными бензолами и к 74 % выходу в случае 1-нафтилальдегида. Соединение **27** является менее активным катализатором, во всех случаях кроме нитрозамещенного бензальдегида (98 %) выход составил от 30 до 50 %.

В работе [86] была получена серия МОКП различной размерности, построенных на основе общего строительного блока $\{Sc_2(pydc)_2\}$ ($H_2pydc = 2,3$ -пиридиндикарбоновая кислота). Все три структуры **28–30** содержат схожий строительный блок $\{Sc_2(pydc)_2\}$, что, по мнению авторов, является следствием специфики связывания лиганда $pydc^{2-}$ и близких условий синтеза (рис. 32).

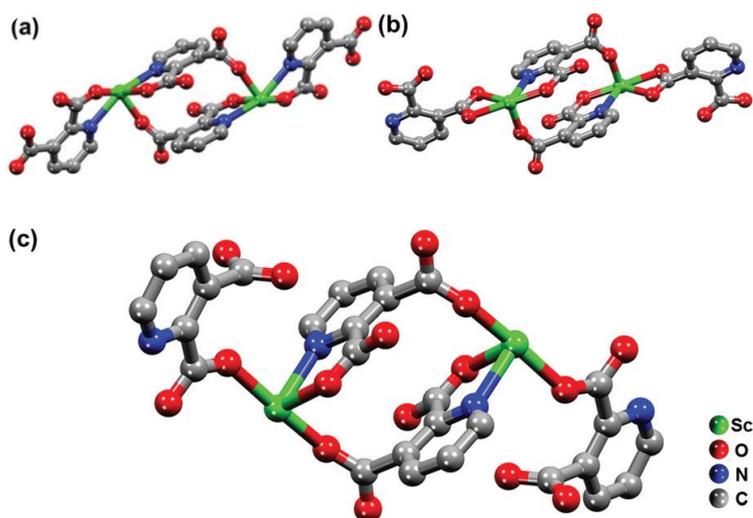


Рис. 32. Структура строительного блока $Sc_2(pydc)_2$ в соединениях **28** (a), **29** (b) и **30** (c)

Цепочечное соединение **28** состава $[Sc(pydc)(Hpydc)(H_2O)] \cdot H_2O$ было получено при взаимодействии гексагидрата хлорида скандия, 2,3-пиридиндикарбоновой кислоты в воде в щелочной среде (рН 12,5). Атомы скандия в структуре находятся в координационном окружении с КЧ = 7, состоящем из 5 атомов О, четыре из которых принадлежат карбоксильным группам лиганда, а один атом – координированной молекуле воды, и двух атомов азота пиридинового кольца лиганда. Лиганды $pydc^{2-}$ являются мостиковыми и координируются одновременно к двум катионам скандия, образуя строительные блоки $\{Sc_2(pydc)_2\}$, которые дальше связываются друг с другом в цепочки вдоль оси *a*, похожие по форме на лестницу. К каждой цепочке координируются дополнительные хелатирующие терминальные лиганды $pydc^{2-}$. Цепочки связываются друг с другом через водородные связи с кристаллизационными молекулами воды и образуют трехмерную структуру (рис. 33).

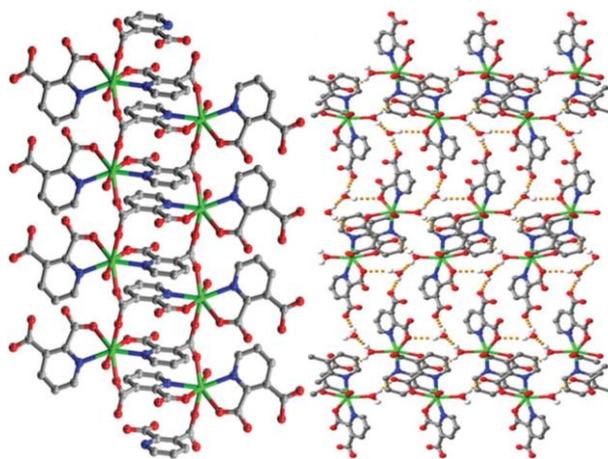


Рис. 33. Структура цепочки соединения $[\text{Sc}(\text{pydc})(\text{Hpydc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**28**) и вид структуры вдоль оси $[100]$

Слоистое соединение **29** состава $[\text{Sc}_2(\text{pydc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ было получено в условиях аналогичных синтезу соединения **30**, но в несколько более щелочной среде (pH 12,8). По данным РСА в структуре есть два типа кристаллографически независимых атомов скандия, Sc(1) и Sc(2). Координационный полиэдр атома Sc(1) можно представить в виде искаженной пентогональной бипирамиды, образованной двумя атомами N пиридинового кольца и двумя атомами O карбоксильных групп хелатирующего лиганда pydc^{2-} и одним атомом O координированной молекулы воды. Аксиальные позиции заняты атомами O, один принадлежит карбоксильной группе лиганда, а второй координированной молекуле воды. Атом Sc(2) также находится в центре искаженной пентогональной бипирамиды и находится в координационном окружении из 5 атомов O и одного атома N. Металлические центры Sc(1) соединяются между собой в цепочки, которые в свою очередь образуют слои в плоскости *ab*, связываясь с центрами Sc(2) с помощью мостиковых лигандов пиридиндикарбоксилатов. Получившиеся слои формируют супрамолекулярную трехмерную структуру за счет возникновения водородных связей между ними (рис. 34).

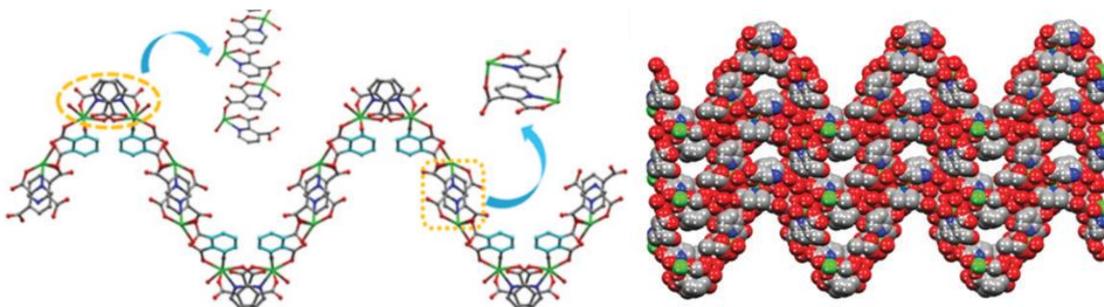


Рис. 34. Структура слоя соединения $[\text{Sc}_2(\text{pydc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**29**) и вид структуры вдоль оси $[100]$

Каркасное соединение **30** состава $[\text{Sc}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]$ было получено при взаимодействии гексагидрата нитрата скандия и 2,3-пиридиндикарбоновой кислоты в воде в гидротермальных условиях. По данным РСА структура соединения содержит один кристаллографически независимый атом скандия. Координационный полиэдр можно представить в виде искаженной пентогональной бипирамиды, в вершинах которой находятся три атома O карбоксильных групп трех различных лигандов pydc^{2-} , один атом N пиридинового кольца лиганда, два атома O нитрат-аниона и один атом O терминальной молекулы воды.

Пара лигандов pydc^{2-} симметрично связывает два атома скандия в блок $\{\text{Sc}_2(\text{pydc})_2\}$, схожий по строению со вторичными строительными блоками соединений **29** и **30**. Эти блоки связываются в спирали вдоль оси c с помощью мостиковых лигандов pydc^{2-} . Интересно, что в структуре имеется два типа спиралей, левозакрученные и правозакрученные (рис. 35). Каждая левозакрученная спираль соединяется с тремя соседними правозакрученными спиралями через вторичный строительный блок $\text{Sc}_2(\text{pydc})_2$, так же как каждая правозакрученная спираль соединяется с тремя соседними левозакрученными спиралями. Левозакрученные и правозакрученные спирали связываются друг с другом через блоки $\{\text{Sc}_2(\text{pydc})_2\}$ и образуют трехмерную структуру с топологией оксида ниобия(II) **nbo-a**.

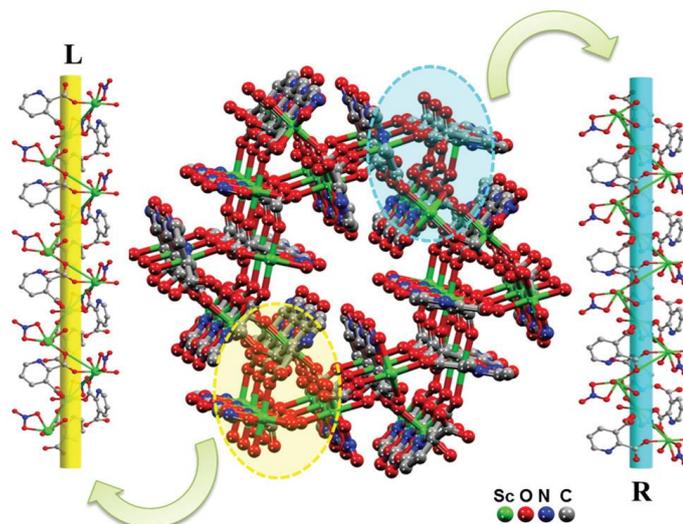


Рис. 35. Структура лево- и правозакрученных цепочек соединения $[\text{Sc}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]$ (**30**) и вид структуры вдоль оси $[110]$ [86]

В работе была исследована стабильность полученных соединений. Результаты исследований показывают высокую гидролитическую (5 дней выдерживания в воде) и термическую стабильность (до 350°C согласно порошковых диаграмм) всех полученных соединений, что является редким свойством для МОКП. В работе также была исследована каталитическая активность соединений в реакции цианосилилирования *n*-нитробензальдегида. Все три соединения показали себя как эффективные гетерогенные катализаторы, конверсия во всех случаях составила более 85 %.

Структурным разнообразием отличаются и МОКП Sc(III) с 4,6-пиримидиндикарбоновой кислотой [33]. В результате варьирования условий синтеза, было получено три новых координационных полимера $[\text{Sc}(\mu\text{-pmdc})(\mu\text{-ox})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**31**, H_2pmdc = 4,6-пиримидиндикарбоксилат, ox = оксалат), $[\text{Sc}(\mu\text{-pmdc})(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**32**) и $[\text{Sc}_2(\text{pmdc})(\text{OH})_3\text{Cl}] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**33**) с различным строением. По данным РСА атом скандия в структуре соединения $[\text{Sc}(\mu\text{-pmdc})(\mu\text{-ox})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**31**) координирован двумя хелатирующими лигандами pmdc^{2-} , хелатирующим оксалат-анионом (получен в ходе частичного разложения лиганда pmdc^{2-}) и двумя молекулами воды. Координационный полимер можно представить в виде треугольного додекаэдра или сферической дважды наращённой тригональной призмы. Атомы скандия соединяются между собой с помощью мостиковых лигандов pmdc^{2-} в цепочки вдоль оси b . Цепочки связываются с соседними за

счет мостиковых оксалат-анионов, образуя гексагональные каналы вдоль оси *c* (рис. 36). Структура соединения представляет собой нейтральные слои топологии пчелиных сот (**hcb**) с молекулами воды, закристаллизованными между ними, и изоструктурно опубликованному ранее семейству координационных полимеров на основе лантанидов [87].

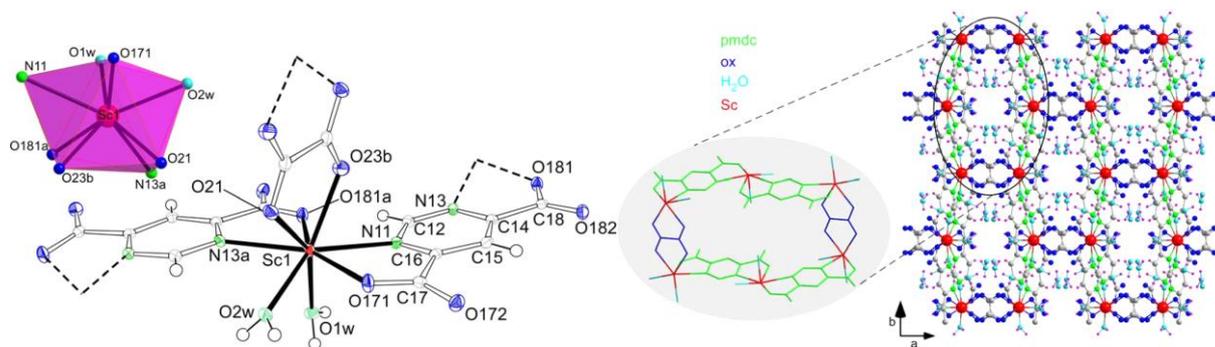


Рис. 36. Структура строительного блока соединения $[\text{Sc}(\mu\text{-pmdc})(\mu\text{-ox})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**31**) и вид структуры вдоль оси *c*

По данным PCA в структуре соединения $[\text{Sc}(\mu\text{-pmdc})(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**32**) атом скандия координирован двумя хелатирующими лигандами pmdc^{2-} , одной терминальной молекулой воды и двумя мостиковыми гидроксид-анионами. Полученный координационный полиэдр можно представить в виде сильно искаженной пентогональной бипирамиды. Мостиковые гидроксид-анионы связывают между собой два катиона скандия, образуя димер $[\text{Sc}_2(\text{pmdc})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$. Эти димеры соединяется между собой с помощью мостиковых лигандов pmdc^{2-} в слои с топологией **sql**. Слои связываются друг с другом с помощью водородных взаимодействий (рис. 37).

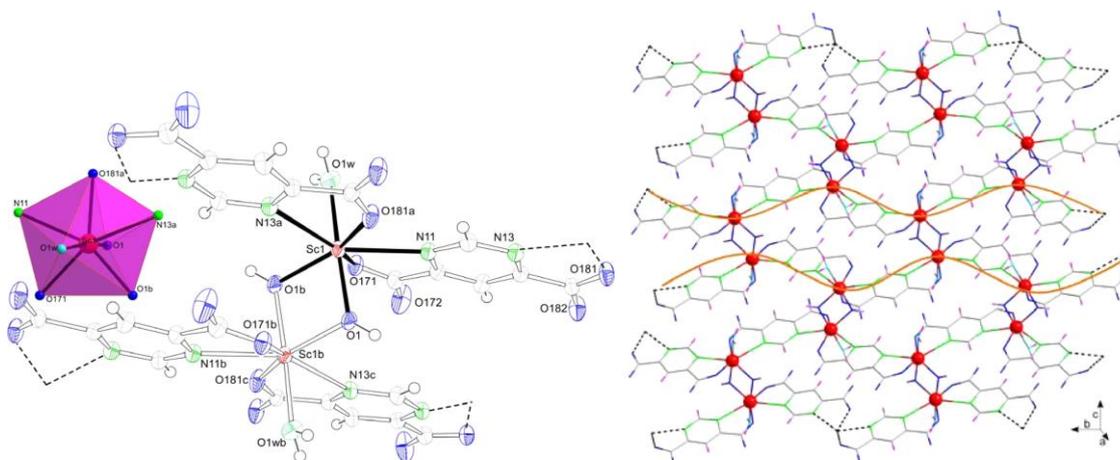


Рис. 37. Структура строительного блока соединения $[\text{Sc}(\mu\text{-pmdc})(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**32**) и вид структуры вдоль слоя

Состав и структура соединения $[\text{Sc}_2(\text{pmdc})(\text{OH})_3\text{Cl}] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**33**) были установлены с помощью комплекса методов (элементный, термогравиметрический анализы и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для определения состава и ИК-спектроскопия и ^{13}C твердотельный ЯМР для подтверждения наличия лиганда в структуре, рентгеновская дифракция на порошках для определения параметров элементарной ячейки). Авторы изучили сорбционные характеристики полученного соединения. Прямая

активация нагреванием не позволяет полностью удалить гостевые молекулы из каркаса, что следует из низких значений адсорбции газа при низких температурах. Поэтому соединение было дополнительно преактивировано заменой гостевых молекул на более летучий метанол с последующим нагреванием. Образец, дополнительно выдержанный в метаноле, имеет почти вдвое большую емкость сорбированного газа исходя из изотермы сорбции азота при той же температуре. Форма изотерм сорбции CO_2 соответствует I типу, отвечающему микропористым соединениям, а теплота адсорбции составляет 28 кДж/моль.

В работе [88] получены два гетерометаллических соединения **34**, **35** состава $[\text{ScLi}(\mu^4\text{-pmdc})_2(\text{H}_2\text{O})]$, и $[\text{ScNa}(\mu^4\text{-pmdc})_2(\text{H}_2\text{O})]$, соответственно ($\text{pmdc}^{2-} = 4,6$ -пиримидиндикарбоксилат). Соединения **34** и **35** были синтезированы несколькими способами, при этом от условий синтеза зависел тип включенного катиона, кристалличность, сорбционные свойства и проводимость. Полученные соединения изоструктурны опубликованным ранее [89]. В структуре обоих соединений есть два типа узлов (рис. 38). Первый тип узлов состоит из катиона скандия, находящегося в координационном окружении из 4 атомов O карбоксильных групп лиганда и 4 атомов N пиримидинового кольца лиганда, принадлежащих четырем хелатирующим лигандам. Второй тип узлов состоит из атома щелочного металла, находящегося в искаженном октаэдрическом окружении из 4 атомов O карбоксильных групп нехелатирующего лиганда и двух молекул воды. Лиганды, координирующие щелочной металл, образуют практически плоский коннектор, КЧ коннектора равно 4. Таким образом, катионы скандия соединяются друг с другом через такие плоские коннекторы, расположенные под углом 90° с соседним коннектором, образуя трехмерную структуру с топологией **nbo**. В структуре есть несколько разных по размеру типов полостей: кубические полости размером 9,4 Å, меньшие по размеру полости размером около 6 Å (рис. 39). Для соединений **34** и **35** был проведен расчет сорбционных свойств по методу Монте-Карло, которые были подтверждены экспериментально, а также исследованы их протонная и ионная проводимости. Исследования ионной проводимости проводились на образцах допированных Mn^{2+} и Cd^{2+} . С помощью твердотельного ЯМР было показано, что в допированных образцах атомы скандия частично замещаются катионами марганца и кадмия, что приводит к увеличению количества катионов лития в структуре для компенсации заряда. Допирование привело к незначительному увеличению значения ионной проводимости на один порядок. Большой эффект оказало выдерживание исходных каркасов в растворах LiBF_4 и NaPF_6 , что привело к увеличению ионной проводимости до $4,2 \times 10^{-4}$ и $9,2 \times 10^{-5}$ См/см, соответственно.

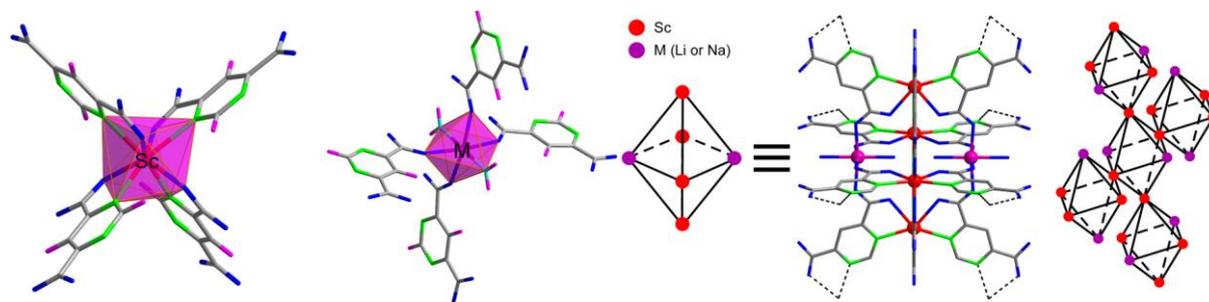


Рис. 38. Координационное окружение металлов в соединениях $[\text{ScLi}(\mu^4\text{-pmdc})_2(\text{H}_2\text{O})]$, и $[\text{ScNa}(\mu^4\text{-pmdc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**34** и **35**) и схема связывания блоков

В работе [90] был показан синтез двух серий изоретикулярных координационных полимеров с ультрабольшими порами PCN-332 (**36**) и PCN-333 (**37**), состава $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{bttc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ и $[\text{Sc}_3\text{O}(\text{tatb})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, соответственно, являющихся структурными аналогами MIL-100. Соединения **36** и **37** получены при взаимодействии хлорида скандия и соответствующей кислоты (H_3bttc = бензо-трис-тиофентрикарбоновая кислота для PCN-332 и H_3tatb = 4,4',4'-s-триазин-2,4,6-триил-бензтрикарбоновая кислота для PCN-333) в сольвотермальных условиях. В работе [91] исследована структурная функционализация соединения **37** методом постсинтетической модификации и люминесцентные свойства полученного соединения. С помощью разработанного авторами метода в изначальный каркас были введены различные функциональные группы (гидрокси-, amino-, азидо-, алкено-, алкино- и хиральная группы). В полученный каркас с азидогруппой с помощью клик-реакции был дополнительно введен BODIPY, известный своими флуорофорными свойствами, который передал свои люминесцентные свойства каркасу.

1.3. Структура и свойства МОКП на основе сульфонатных лигандов

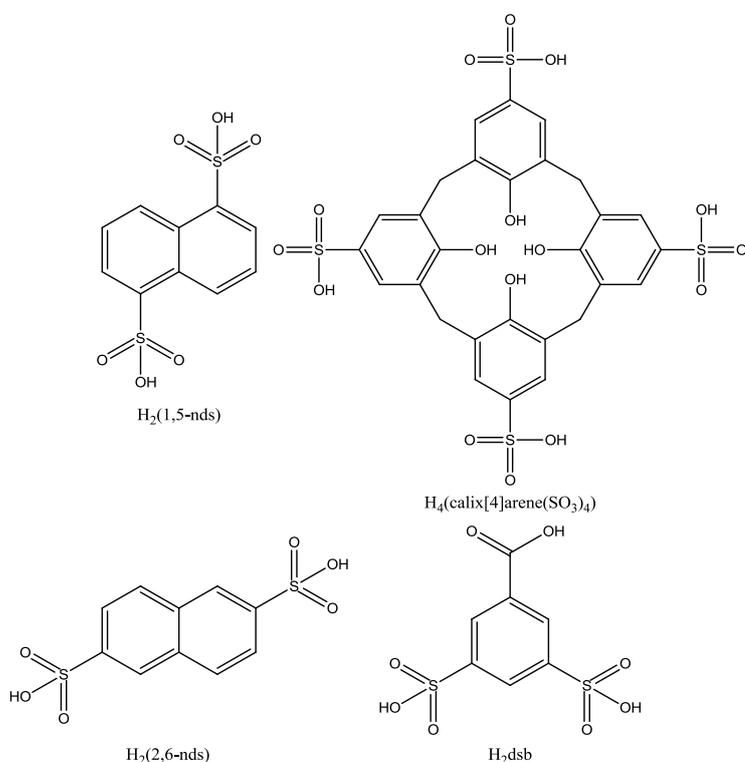


Схема 9. Структура сульфонатных лигандов, упомянутых в обзоре, и их обозначения

В качестве лигандов для синтеза СОКП также могут выступать различные сульфонатные лиганды (схема 9). Отличием таких лигандов от карбоксилатных является наличие третьего атома кислорода в сульфонатной группе, который может, как принимать участие в координации центрального катиона, так и оставаться некоординированным. Чаще для синтеза скандий-органических координационных полимеров используют различные бензол- и нафталенсульфоновые кислоты, но встречаются и достаточно редкие каликсареновые линкеры.

В работе [92] были получены соединения **38** и **39** состава $[\text{Sc}_2(1,5\text{-nds})(\text{OH})_4]$ и $[\text{Sc}_2(2,6\text{-nds})(\text{OH})_4]$ с 1,5- и 2,6-нафталиндисульфоновой кислотами ($\text{H}_2(1,5\text{-nds})$ и $\text{H}_2(2,6\text{-$

nds)), соответственно. Соединения были синтезированы в гидротермальных условиях при взаимодействии хлорида скандия(III) с соответствующей дисульфоновой кислотой. Оба соединения имеют схожее строение. Катион скандия находится в октаэдрическом координационном окружении из 6 атомов O, два из которых принадлежат мостиковым сульфоновым группам, а четыре оставшихся гидроксид-анионам. Гидроксид-анионы выступают в качестве мостиковых лигандов и связывают катионы скандия в зигзагообразные цепочки вдоль оси *a* для соединения **38** и по направлению [110] для соединения **39**. Цепочки связываются друг с другом в плоскости *ab* через мостиковые группы O—S—O, а вдоль оси *c* с помощью мостиковых лигандов 1,5-nds и 2,6-nds, соответственно (рис. 39).

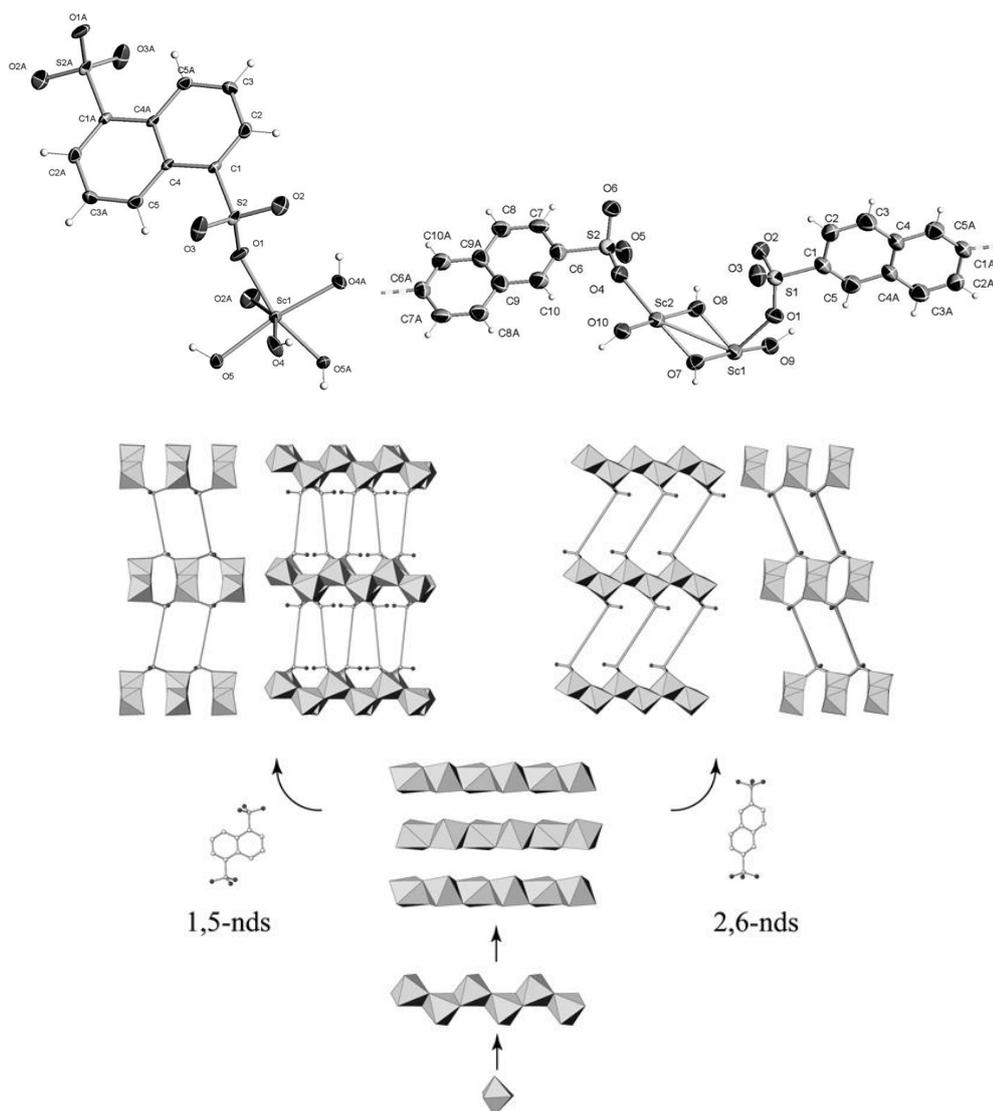


Рис. 39. Структура строительных блоков соединений $[\text{Sc}_2(1,5\text{-nds})(\text{OH})_4]$ (**38**) и $[\text{Sc}_2(2,6\text{-nds})(\text{OH})_4]$ (**39**) и схема построения соответствующих каркасов

Для соединений были проведены исследования каталитической активности в реакциях эпоксирирования линалоола пероксидом водорода и окисления метилфенилсульфида. Оба соединения показали себя селективными гетерогенными катализаторами в реакции с линалоолом, конверсия составила 60 и 100 % для соединений $[\text{Sc}_2(1,5\text{-nds})(\text{OH})_4]$ и $[\text{Sc}_2(2,6\text{-nds})(\text{OH})_4]$, соответственно. При окислении метилфенилсульфида оба каркаса продемонстрировали 100 % конверсию для целевого продукта и показали себя более эф-

фективными катализаторами по сравнению с ранее описанными сукцинатом и терефталатом скандия [37, 38, 40].

В работе [93] была получена серия соединений в системе скандия(III) и 3,5-дисульфобензолкарбоновой кислоты (H_2dsb) в водной среде с различной кислотностью. Соединение **40** состава $[Sc_3(dsб)_2(\mu-O_2H_3)(\mu-OH)_2(H_2O)_2]$ было получено при взаимодействии гидрата нитрата скандия с H_2dsb в воде (pH 3,5) в гидротермальных условиях. Соединение **41** состава $[Sc_3(dsб)_2(\mu-OH)_3(H_2O)_4]$ может быть получено только в смеси с соединением **40** при добавлении в изначальную смесь реагентов дополнительных количеств Na_2dsb . Соединение **42** состава $[Sc_3(dsб)(\mu-OH)_6(H_2O)]$ было получено при взаимодействии гидрата нитрата скандия с Na_2dsb в воде (pH 4) в гидротермальных условиях. Соединение **43** состава $[Sc(dsб)(Phen)(H_2O)](H_2O)$ было получено при взаимодействии гидрата нитрата скандия с Na_2dsb и фенантролином (Phen) в воде (pH 4) в гидротермальных условиях. Таким образом, в зависимости от условий синтеза могут быть получены соединения, различной структуры (рис. 40).

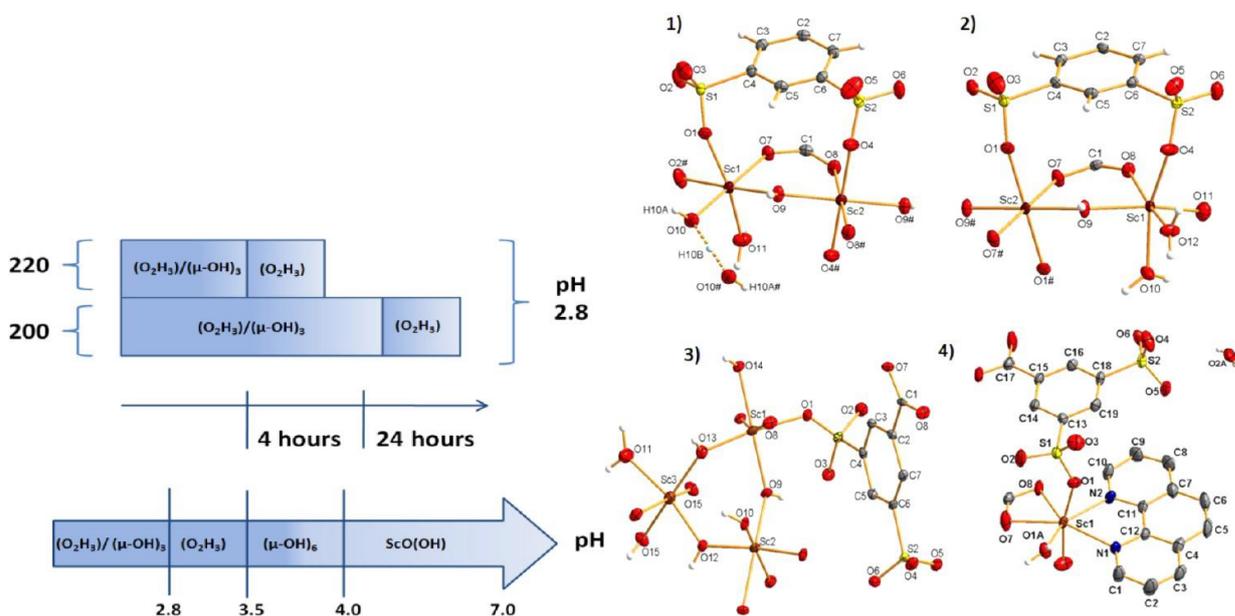


Рис. 40. Схема синтеза и структура строительных блоков соединений **40–43**

Структура соединения **40** $[Sc_3(dsб)_2(\mu-O_2H_3)(\mu-OH)_2(H_2O)_2]$ согласно данным РСА содержит трехъядерные вторичные строительные блоки $\{(ScO_6)-(O_2H_3)-(ScO_6)\}$. Эти вторичные строительные блоки соединяются вдоль осей b и c с помощью мостиковых карбоксилатных и сульфоновых групп. Получившаяся слоистая структура имеет топологию **kgd**. Слои связываются водородными взаимодействиями между координированными молекулами воды и атомами кислорода сульфоновых групп, образуя трехмерную структуру с топологией флюорита CaF_2 (рис. 41).

Структура соединения **41** $[Sc_3(dsб)_2(\mu-OH)_3(H_2O)_4]$ согласно данным РСА содержит два кристаллографически независимых катиона скандия, находящихся в октаэдрическом координационном окружении из 6 атомов кислорода. Вторичные строительные блоки в этом соединении состоят из бесконечных цепочек фрагментов $\{ScO_6\}$, связанных с помощью мостиковых гидроксид-анионов и карбоксилатов. Цепочки соединяются между собой

по направлению [010] через мостиковые сульфоновые группы, образуя слоистую структуру с топологией **sql**. Аналогично предыдущему примеру слои связываются водородными взаимодействиями с образованием трехмерной структуры с топологией **pcu** (рис. 42).

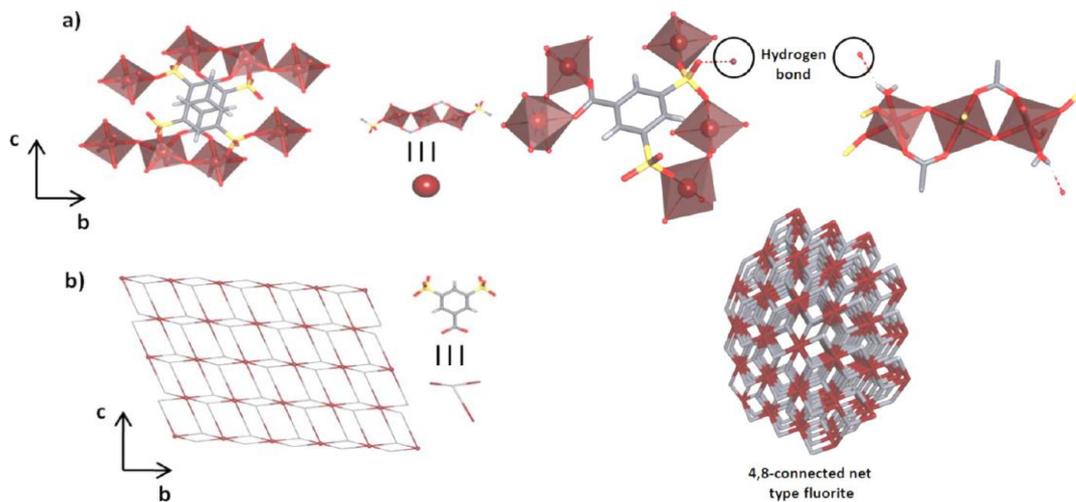


Рис. 41. Схема построения полиэдров, структура и топология соединения 40

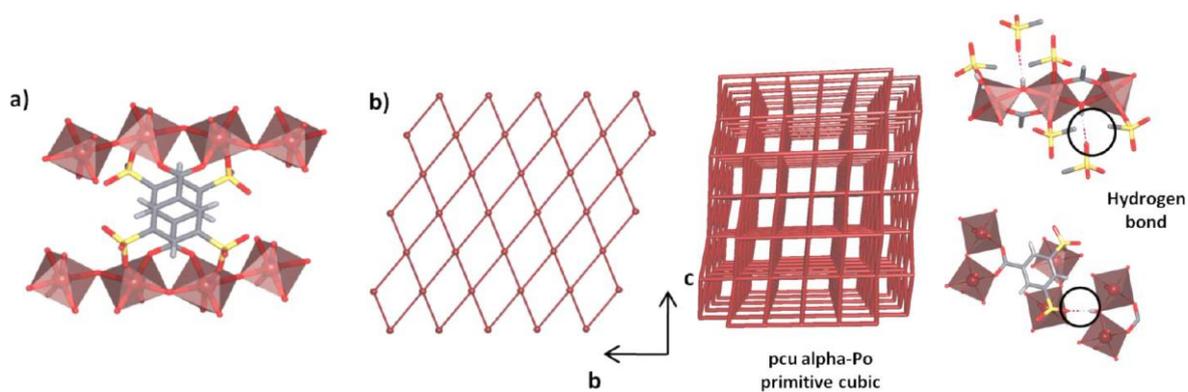


Рис. 42. Схема построения полиэдров, структура и топология соединения 41

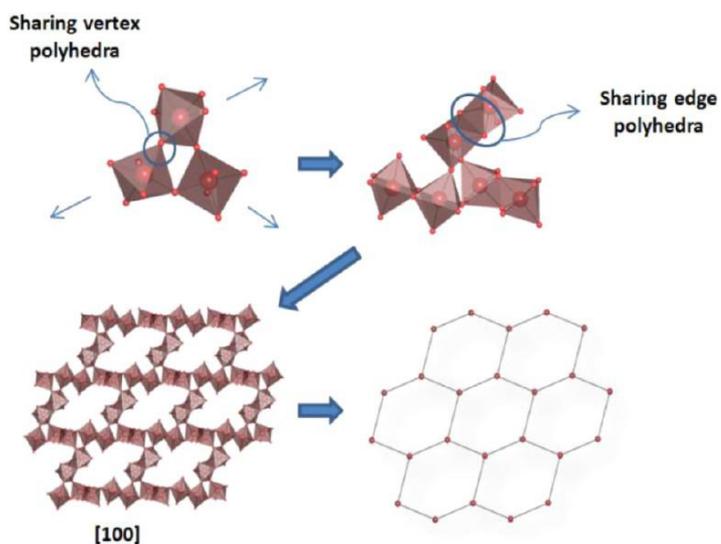


Рис. 43. Схема построения полиэдров, структура и топология соединения 42

Структура соединения **42** $[\text{Sc}_3(\text{dsb})(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})]$ согласно данным РСА содержит три кристаллографически независимых катиона скандия, находящихся в октаэдрическом координационном окружении из 6 атомов кислорода. В структуре присутствуют трехъядерные вторичные строительные блоки $\{\text{Sc}_3(\mu\text{-OH})_3\}^{6+}$, при этом каждый из них имеет общую грань с другим, образуя, таким образом, шестиядерные металлические центры, соединяющиеся в слой с девятичленными циклами параллельно плоскости [110]. Слои соединяются с помощью мостиковых лигандов вдоль направления [100], образуя трехмерную структуру с гексагональной топологией **bnn** (рис. 43).

Структура соединения **43** $[\text{Sc}(\text{dsb})(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ согласно данным РСА содержит катион скандия, находящихся в координационном окружении 4 атомов О карбоксильных групп, одного атома О координированной молекулы воды и двух атомов N лиганда. Лиганд одновременно соединяет три катиона скандия, образуя гофрированную структуру вдоль направления [001]. Эти цепочки связываются друг с другом водородными взаимодействиями вдоль направления [010] и образуют слои параллельные плоскости (011). Между слоями существует π — π стекинг и водородные взаимодействия (рис. 44).

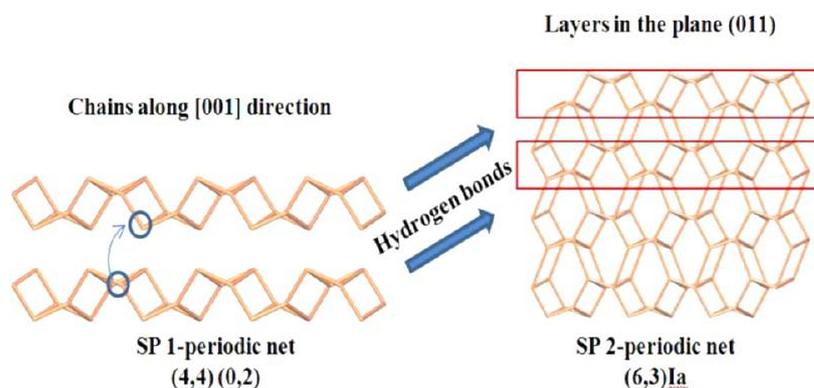


Рис. 44. Схема построения полиэдров, структура и топология соединения **43**

Авторы подробно исследовали каталитические свойства и равновесные переходы между структурами **41** и **40** при изменении мостиковой гидроксидной группы на аквагидроксогруппу. В работе было впервые показана возможность существования $\mu\text{-H}_3\text{O}_2^-$ в качестве мостикового лиганда в структуре МОКП. Каталитическая активность соединений была исследована для реакции цианосилилирования. Было показано, что кинетика реакции зависит от природы субстрата и количества активных кислотных центров, которые образуются при удалении лабильной молекулы воды при действии альдегида. Каталитически активные центры могут поляризовать карбонильные группы, облегчая нуклеофильное присоединение. Авторы подчеркивают, что стабилизация таких активных центров открывает возможности для исследования протонной проводимости, реакций разложения воды и ферментативных реакций.

В работе [94] было получено два координационных полимера на основе сульфonatoкаликсареновых лигандов $[\text{Sc}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]\{\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})^{\delta-}[\text{calix}[4]\text{arene}(\text{SO}_3)_4]_2\} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (**44**) и $\{[\text{Sc}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{calix}[4]\text{arene}(\text{SO}_3)^4\text{H}^+]_2([\text{18}]\text{crown-6})\} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**45**), соответственно. Соединение **44** было получено при взаимодействии гидрата трифлата

скандия с натриевой солью *p*-сульфонатокаликс[4]арена в воде (рН 3). Соединение **45** было получено в аналогичных условиях (рН 3,25) при добавлении [18]краун-6.

По данным РСА в структуре соединения **44** имеется три независимых катиона натрия, находящихся в октаэдрическом координационном окружении из атомов О. Один из типов катионов натрия находится между двумя молекулами каликсарена. Две молекулы каликсарена формируют капсулу и являются мостиковыми для двух катионов натрия, связывая их с помощью мостиковой молекулы воды. Каждый из катионов натрия связывает еще три молекулы воды и координируется к одной из сульфоновых групп верхнего каликсарена и одной из сульфоновых групп нижнего каликсарена в трансположение. В целом, структура представляет собой капсулу из каликсаренов с центральным мостиковым тримером из катионов натрия, связанных при помощи молекул воды. Периферийные катионы связываются с помощью мостиковой молекулы воды с другим типом катионов натрия, которые связывает 4 разных каликсарена из двух соседних капсул через сульфоновые группы в бесконечные цепочки из катионов натрия и капсул. Противоионы $[\text{Sc}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]_4$ являются мостиковыми и находятся между цепочками капсул. Каждый катион скандия находится в координационном окружении из 7 атомов О, двух от мостиковых гидроксид-анионов и 5 от терминальных молекул воды (рис. 45).

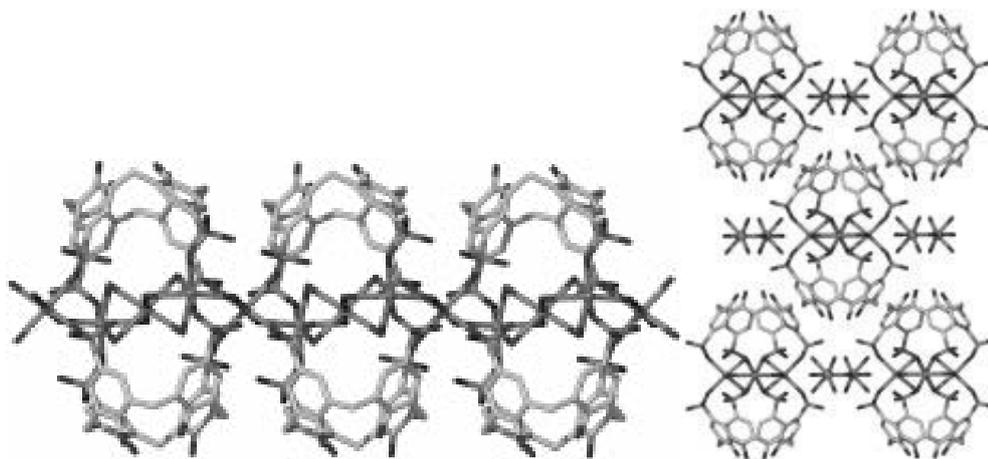


Рис. 45. Структура цепочки и упаковки соединения **44**

Структура соединения **45** также содержит капсульный мотив из каликсареновых фрагментов, но имеет совершенно иное строение (рис. 46). Каликсареновые лиганды связываются через катионы скандия. В структуре имеется два типа катионов скандия. Катион Sc(1) находится в октаэдрическом координационном окружении из 4 терминальных молекул воды и двух сульфоновых групп каликсарена. Каликсарен связывается с катионом скандия через фенольный О. Катион Sc(2) входит в димер, $\{\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{SO}_3)_2\}^{2+}$, где катионы скандия связываются между собой с помощью двух мостиковых гидроксид-групп, а каждый катион скандия дополнительно связан с 4 терминальными молекулами воды и сульфоновой группой каликсарена через кислород. Таким образом, димер из двух катионов скандия является линкером между двумя каликсаренами. Каждый каликсарен связывается с тремя другими эквивалентными каликсаренами, образуя двухмерный (слоистый) координационный полимер. Структура слоя может быть описана как зигзагообразные цепочки каликсаренов, связанные с помощью скандиевых димеров в слое. Внутри цепочек

каликсарены связываются через цис-RO-Sc-O-S-O-группы и с помощью π - π взаимодействий. Слои упаковываются волнообразно, связываясь друг с другом через водородные взаимодействия и взаимодействия типа гость-хозяин. Молекула [18]краун-6 находится между слоями.

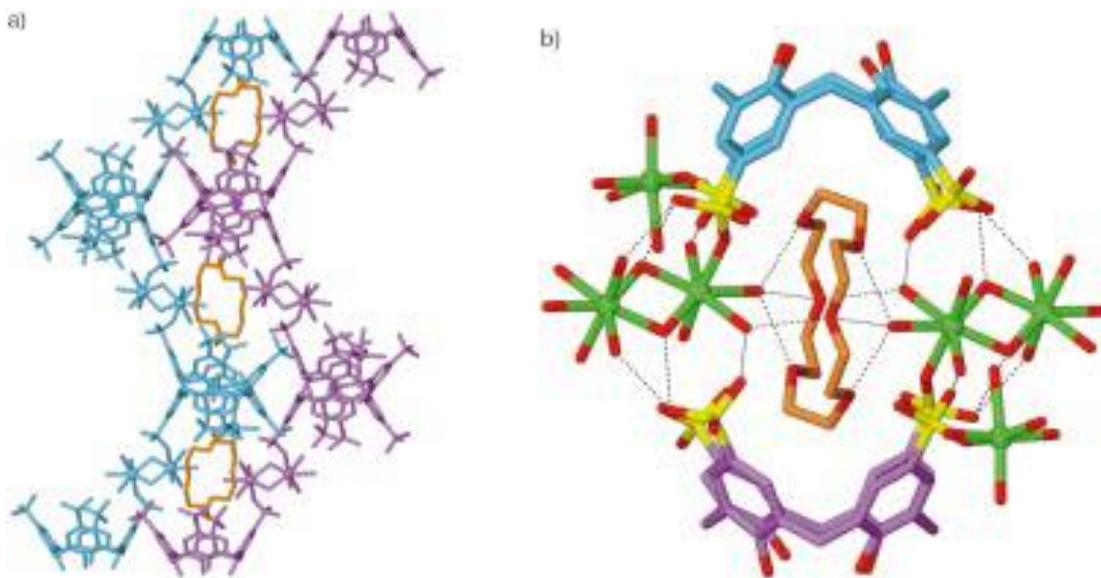


Рис. 46. Структура упаковки соединения 45

1.4. Структура скандий-органических координационных полимеров на основе N-оксидных лигандов

Немного в стороне от других кислородсодержащих линкеров находятся N-оксидные лиганды. Из-за наличия только одного атома O для координации центрального атома структура каркаса стерически более гибкая, что часто приводит к взаимопрорастанию. Монодентантно природа N-оксидных лигандов не является благоприятным фактором для сборки полиядерных вторичных строительных блоков вокруг донорного атома кислорода: все нижеприведенные примеры скандий-органических координационных полимеров построены на основе неорганического узла в виде одного катиона Sc(III).

В работе [95] была получена серия соединений в системе скандия(III) и 4,4'-бипиридин-N, N'-диоксида (bpyO). Соединения **46** и **47** состава $[\text{Sc}(\text{bpyO})_3(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{Sc}(\text{bpyO})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(\text{CH}_3\text{OH})_{2,7}(\text{H}_2\text{O})_3$ были получены при взаимодействии гидрата нитрата скандия и трифлата скандия с гидратом 4,4'-бипиридин-N,N'-диоксида в метаноле и в смеси метанол/хлористый метилен, соответственно. В гидротермальных условиях при взаимодействии перхлората скандия с лигандом в различных соотношениях были получены соединения **48** и **49** состава $[\text{Sc}(\text{bpyO})_3](\text{ClO}_4)_3$ и $[\text{Sc}(\text{bpyO})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$, соответственно. По данным РСА соединения **46**, **47** и **48** построены на основе октаэдрически координированных блоков $\{\text{ScO}_6\}$. Несмотря на то, что координационное окружения скандия в структуре соединения **46** практически идеально октаэдрическое, структура имеет ромбическую симметрию, а не кубическую. Соединение имеет топологию типа NaCl, $4^{12}6^3$. Структура является дважды взаимопроросшей, а оставшийся свободный объем в каналах вдоль оси c, занят нитрат-анионами (рис. 47).

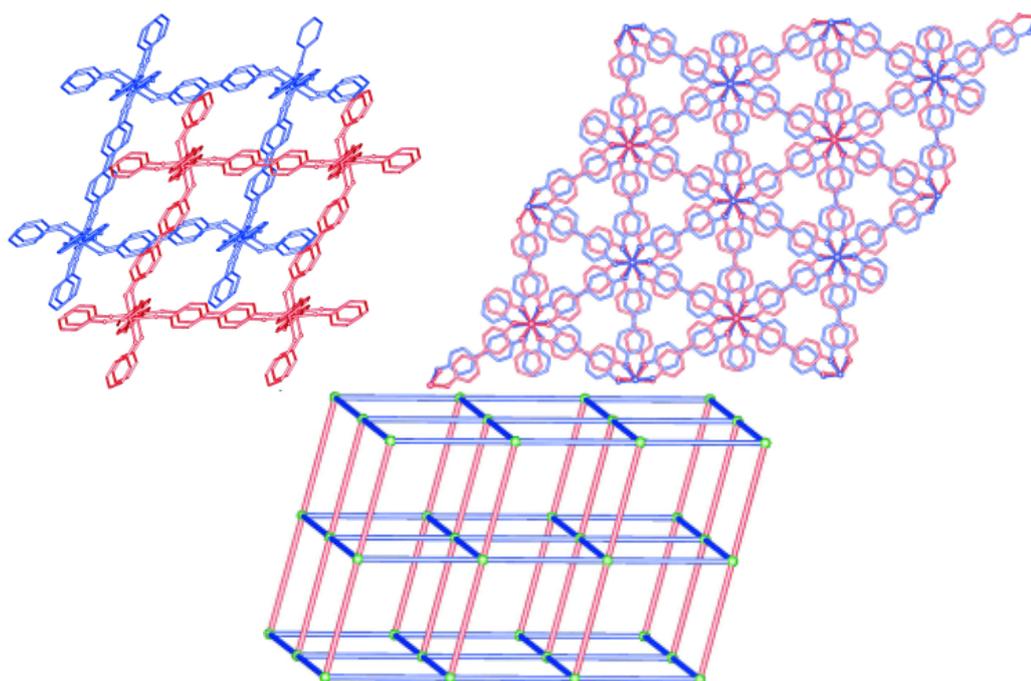


Рис. 47. Схема взаимопроростания, вид структуры вдоль оси *c* и топология соединения **46**

В соединении **47** катион скандия находится в искаженном октаэдрическом окружении из 6 атомов О шести мостиковых лигандов. В структуре соединения имеются каналы вдоль осей *a* и *b*, заполненные трифлат-анионами, гостевыми молекулами метанола и воды. Топология соединений **47** отличается от топологии соединения **46** и описывается как 4^86^68 (рис. 48).

Структура соединения **48** очень похожа на структуру соединения **46** и представляет собой дважды взаимопроросший каркас с топологией NaCl, однако в отличие от **46**, полости, заполненные гостевыми перхлорат-анионами, имеют больший объем.

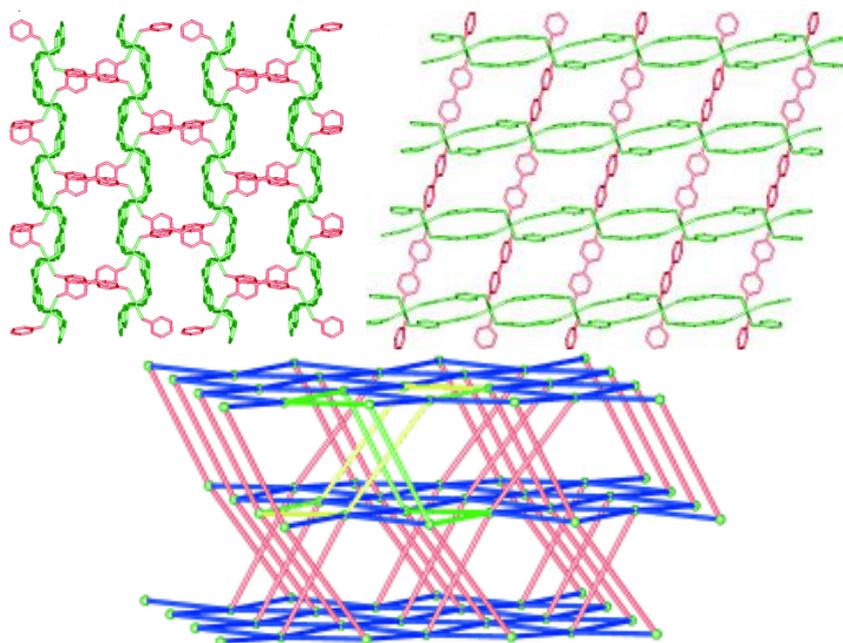


Рис. 48. Вид структуры вдоль осей *a* и *b* и топология соединения **47**

Каркас в соединении **49** имеет заметно отличающуюся топологию, несмотря на то, что он также построен на основе шестисвязных строительных блоков. Каждый катион скандия координирован четырьмя мостиковыми лигандами, связывающими его с соседними четырьмя блоками. Октаэдрическое координационное окружение скандия дополняется двумя мостиковыми молекулами воды, которые в свою очередь делают структуру шестисвязной. Блок $\text{Sc}(\text{bpyO})_4$ имеет псевдотетрагональное строение, и, если не брать в расчет мостиковые молекулы воды, структура имела бы топологию алмаза и была пять раз взаимопоросшей. Однако мостиковые молекулы воды превращают структуру в каркасную с топологией 4^86^7 (рис. 49).

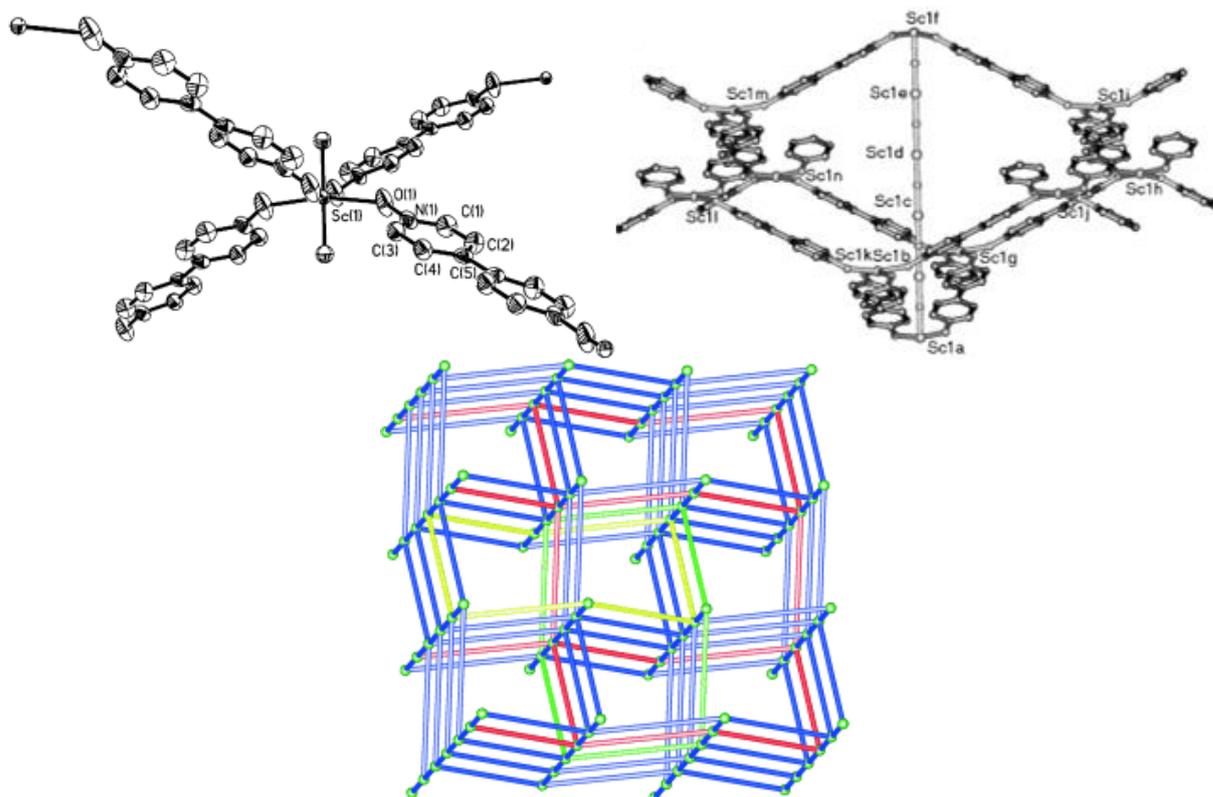


Рис. 49. Структура блока соединения **49**, демонстрирующая координационное окружение металла, вид структуры и топология

1.5. Выводы

Скандий-органические каркасы – это перспективный класс соединений, имеющий ряд неоспоримых преимуществ и уникальных свойств перед другими МОКП, в том числе высокая гидролитическая стабильность, температурная устойчивость, наличие выраженных кислотных свойств и, как следствие, каталитической активности при активации кислород-содержащих субстратов. Несмотря на достижения, имеются ряд проблем, связанных с недостаточной разработанностью синтетических методик и исследованностью этого класса координационных полимеров. В связи с этим синтез, характеристика и исследование функциональных свойств новых пористых скандий-органических каркасов представляет большой интерес для координационной химии, супрамолекулярной химии, материаловедения.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование, реактивы и основные методы исследования

Исходные вещества терефталевая кислота, 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота, 4,4'-стильбендикарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота, 2,5-пиразиндикарбоновая кислота, 2,4-пиридиндикарбоновая кислота, имидазол, бензимидазол, триэтиламин, ДМФА, ацетон, ацетонитрил, метанол, соляная кислота, и соли цинка, кадмия, кобальта, меди, марганца, магния и скандия были квалификации не ниже «х.ч». В работе использовали лабораторную посуду: стеклянные виалы объемом 4, 7, 20 и 40 мл с завинчивающимися крышками, а также стеклянные ампулы объемом от 1 до 25 мл.

В работе использовались автоматические дифрактометры «Agilent Xcalibur», оснащенный двухкоординатным детектором «Atlas S2» и графитовым монохроматором ($\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование), «Agilent GV1000», оснащенный двухкоординатным детектором «Atlas S2» (вращающийся анод, $\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 1.54184 \text{ \AA}$, ω -сканирование) и «Bruker Apex Duo», оснащенный двухкоординатным детектором (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$, ϕ -сканирование) для рентгеноструктурного анализа монокристаллов, «Shimadzu XRD 7000S» (излучение Cu-K α , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) для рентгенофазового анализа, ИК Фурье спектрометр «VERTEX 80» для получения ИК-спектров, термоанализатор «NETZSCH TG 209 F1» для записи ТГ кривых, анализатор «Vario Micro Cube» для проведения C, H, N анализа, сорбтометр «Autosorb iQ», оснащенный приставкой для сорбции паров, термостатом и криокуллером для проведения сорбционных исследований, фотOLUMИнесцентный спектрометр «Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3», оснащенный ксеноновой лампой 450W, монохроматором и детектором «FL-1073 PMT» для получения люминесцентных спектров, КР спектрометр для записи спектров комбинационного рассеяния, SQUID-магнетометр «MPMSXL» в интервале температур 2–300K в магнитном поле 5 кЭ для магнитных измерений, спектрометр «Bruker EleXsys E580», оснащенный системой контроля температуры «ER 4112HV» с гелиевым криостатом «ER 4118CF-O» для получения ЭПР спектров.

2.2 Методики синтеза и исследований

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов соединений **1–6, 9–14, 17–22** при 130K было проведено на автоматическом дифрактометре «Agilent Xcalibur», оснащенный двухкоординатным детектором «Atlas S2» (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование). Рентгеноструктурное исследование монокристаллов соединений **15** и **16** при 120K проводилось на автоматическом дифрактометре «Agilent GV1000», оснащенный двухкоординатным детектором «Atlas S2» (вращающийся анод, $\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 1.54184 \text{ \AA}$, ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro [96]. Рентгеноструктурное исследование монокристаллов соединения **7** при 150K было проведено на автоматическом четырехкружном автодифрактометре Bruker Apex Duo, оснащенный двухкоординатным детектором (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$, ϕ -сканирование). Сбор данных, интегрирование, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием программ APEX2 и SAINT, поглощение учтено по интенсивностям эквивалентных рефлексов с помощью программы

SADABS [97]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием пакета программ SHELX-2014 [98], SHELX-2017 [99]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели «наездника». Для учета диффузной электронной плотности в каналах структур **1**, **5**, **7**, **10** была применена процедура SQUEEZE/PLATON [100]. Кристаллографические характеристики, детали дифракционного эксперимента и уточнения кристаллических структур **1–7**, **9–22** приведены в табл. 2.

Сорбционный анализ соединений **5**, **7**, **8**, **17–22** проводили на волюметрическом сорбтометре Quantochrome Autosorb IQ. Измерение изотерм сорбции азота и водорода было выполнено при 77К при охлаждении жидким азотом, углекислого газа, оксида азота (I) и метана при 195, 205, 215, 235, 273 и 298К с использованием криокулера или термостата. Измерение изотермы сорбции паров воды при 293К проводили на сорбтометре Quantochrome Autosorb IQ с приставкой для измерения сорбции паров.

2.3 Методики синтеза

Синтез $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fdc})_2]\cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (1**).** Смесь $\text{ScCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,026 г, 0,1 ммоль), H_2fdc (0,016 г, 0,1 ммоль) растворяли в смеси растворителей вода:ДМФА:ацетонитрил 1:1:6 (3,2 мл) и нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 80°C в течение суток. Полученные бесцветные кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 1 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,014 г (28 % в пересчете на H_2fdc). Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{20,5}\text{N}_{2,5}\text{O}_{12}\text{Sc}$ (%): С 41,1; Н 4,2; N 7,0. Найдено (%): С 40,6; Н 4,5; N 6,8. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 414 (ср), 511 (ср), 571 (сл), 620 (сл), 700 (ср), 785 (ср), 911 (с), 969 (ср), 1018 (ср), 1093 (сл), 1164 (сл), 1230 (сл), 1372 (ср), 1417 (ср), 1469 (ср), 1575 (ср), 1633 (ср), 1672 (с), 2501 (ср), 2802 (ср), 2972 (ср), 3151 (с). Строение **1** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Sc}(\text{fdc})_2(\text{HCOO})]$ (2**).** Смесь $\text{ScCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,060 г, 0,23 ммоль), H_2fdc (0,051 г, 0,32 ммоль) растворяли в смеси растворителей вода:ДМФА 1:4 (4,5 мл) и нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 120°C в течение недели. Полученную смесь охлаждали и оставляли до перекристаллизации (около двух недель). Полученные бесцветные кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 1 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,060 г (82 % в пересчете на кислоту). Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Sc}$ (%): С 41,6; Н 4,3; N 5,7. Найдено (%): С 41,3; Н 4,3; N 5,8. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 430 (ср), 490 (с), 525 (ср), 575 (ср), 610 (сл), 630 (ср), 785 (с), 810 (ср), 835 (сл), 895 (сл), 910 (сл), 965 (сл), 1010 (с), 1030 (ср), 1165 (ср), 1195 (ср), 1225 (ср), 1345 (с), 1470 (сл), 1505 (с), 1585 (с), 1645 (с), 2490 (сл), 2790 (сл), 2965 (сл), 3040 (сл), 3435 (сл). Строение **2** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез $[\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fdc})_3]$ (3**).** Смесь $\text{ScCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,130 г, 0,5 ммоль), H_2fdc (0,120 г, 0,75 ммоль) растворяли в воде (15 мл) и нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 120°C в течение двух суток. Полученные бесцветные кристаллы промывали водой (трижды порциями по 2 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,137 г (93 % в пересчете на Sc). Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_{17}\text{Sc}_2$ (%): С 36,8; Н 1,7. Найдено (%): С 36,8; Н 1,8. ИК-спектр

(KBr, cm^{-1}): 428 (ср), 482 (ср), 530 (ср), 560 (сл), 614 (ср), 666 (сл), 777 (с), 813 (ср), 970 (с), 1010 (ср), 1030 (ср), 1167 (сл), 1208 (сл), 1351 (с), 1418 (с), 1521 (с), 1575 (с), 1679 (с), 2934 (сл), 3153 (сл), 3468 (сл). Строение **3** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез $[\text{Sc}_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pzc})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4). Смесь $\text{ScCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,030 г, 0,115 ммоль), $\text{H}_2\text{pzc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,013 г, 0,065 ммоль) растворяли в подкисленной концентрированной соляной кислотой (15 капель) смеси растворителей вода:ДМФА:ацетонитрил 1:1:2 (4 мл) и нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 100°C в течение трех суток. Полученные бесцветные кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 2 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,012 г (78 % в пересчете на кислоту). Вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Sc}_2$ (%): С 35,7; Н 3,5; N 13,9. Найдено (%): С 35,1; Н 3,4; N 14,2. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 392 (ср), 427 (ср), 490 (ср), 510 (с), 530 (с), 694 (ср), 776 (с), 846 (с), 950 (сл), 1051 (с), 1121 (ср), 1179 (с), 1298 (с), 1386 (с), 1477 (с), 1673 (с), 2510 (сл), 2818 (сл), 3104 (сл), 3380 (сл), 3491 (сл). Строение **4** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез $[\text{Sc}(\text{Hpzc})(\text{pzc})]\cdot \text{DMF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5). Смесь $\text{ScCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,156 г, 0,6 ммоль), $\text{H}_2\text{pzc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,060 г, 0,3 ммоль) растворяли в подкисленной концентрированной соляной кислотой (60 капель) смеси растворителей вода:ДМФА:N-метилпирролидон 1:1:2 (12 мл) и нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 100°C в течение трех суток. Полученные желтоватые кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 2 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,061 г (80 % в пересчете на кислоту). Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_{12}\text{Sc}$ (%): С 35,6; Н 3,6; N 13,9. Найдено (%): С 34,7; Н 3,7; N 14,4. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 415 (сл), 492 (ср), 510 (ср), 531 (ср), 775 (с), 845 (с), 949 (сл), 1016 (сл), 1051 (с), 1179 (с), 1244 (сл), 1299 (с), 1384 (с), 1472 (ср), 1668 (с), 1901 (сл), 2506 (сл), 2819 (сл), 3104 (сл), 3383 (сл), 3469 (сл), 3526 (сл). Строение **5** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Mg}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{fdc})_4]$ (6). Смесь $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,013 г, 0,05 ммоль), H_2fdc (0,016 г, 0,1 ммоль) растворяли в смеси растворителей ДМФА:метанол 1:1 (4 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение суток. Полученные бесцветные кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 1 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,013 г (63 % в пересчете на Mg). Вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{Mg}_3\text{N}_2\text{O}_{21}$ (%): С 42,8; Н 3,5; N 3,4. Найдено (%): С 43,0; Н 3,9; N 3,2. Строение **6** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез $[\text{Mn}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2]\cdot 4,8\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (7). Смесь $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,148 г, 0,75 ммоль), $\text{H}_2\text{pdc}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,185 г, 1,0 ммоль) и триэтиламин (280 μl , 2,0 ммоль) растворяли в подкисленном концентрированной соляной кислотой (до растворения осадка) ДМФА (20 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение трех суток. Полученные желтые кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 1 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,118 г (47 % в пересчете на Mn). Для свеже синтезированного образца. Вычислено для $\text{C}_{42,2}\text{H}_{49,6}\text{Mn}_3\text{N}_{8,8}\text{O}_{21,8}$ (%): С 42,8; Н 4,2; N 10,3. Найдено (%): С 43,5; Н 4,6; N 9,9. Для активированного образца. Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{Mn}_3\text{N}_4\text{O}_{16}$ (%): С 40,6; Н 1,7; N 6,8. Найдено (%): С 41,2; Н 1,6; N 7,0. ИК-спектр

(KBr, cm^{-1}): 419 (ср), 450 (ср), 530 (сл), 684 (ср), 701 (ср), 727 (с), 781 (ср), 824 (ср), 885 (сл), 908 (сл), 1017 (сл), 1085 (ср), 1190 (ср), 1251 (ср), 1351 (с), 1386 (с), 1436 (ср), 1472 (ср), 1556 (ср), 1600 (с), 1620 (с), 1669 (с), 2494 (сл), 2795 (сл), 2996 (сл), 3433 (сл). Строение **7** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез $[\text{Mg}_3(\text{Hpdс})_2(\text{pdс})_2]\cdot 4\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (8). Смесь $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,128 г, 0,5 ммоль), $\text{H}_2\text{pdс}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,185 г, 1,0 ммоль) и триэтиламин (280 μl , 2,0 ммоль) растворяли в подкисленном концентрированной соляной кислотой (до растворения осадка) ДМФА (20 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение трех суток. Полученные бесцветные кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 1 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,078 г (45 % в пересчете на Mg). Для свеже синтезированного образца. Вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Mg}_3\text{N}_8\text{O}_{21}$ (%): С 45,9; Н 4,2; N 10,7. Найдено (%): С 46,0; Н 4,8; N 10,2. Для активированного образца. Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{Mg}_3\text{N}_4\text{O}_{16}$ (%): С 45,7; Н 1,9; N 7,6. Найдено (%): С 45,2; Н 2,0; N 7,4. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 440 (ср), 456 (ср), 537 (сл), 585 (сл), 687 (ср), 704 (ср), 733 (с), 785 (ср), 831 (ср), 889 (сл), 912 (сл), 936 (сл), 1019 (ср), 1086 (ср), 1195 (ср), 1242 (ср), 1356 (ср), 1394 (с), 1442 (ср), 1472 (ср), 1557 (ср), 1605 (с), 1637 (с), 1678 (с), 2496 (сл), 2800 (сл), 2079 (сл), 3420 (сл). Строение **8** установлено методом рентгеноструктурного анализа на порошках в сравнении с соединением **7**.

Синтез $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpdс})(\text{im})_2]$ (9). Смесь $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,031 г, 0,1 ммоль), $\text{H}_2\text{bpdс}$ (0,024 г, 0,1 ммоль) и im (0,007 г, 0,1 ммоль) растворяли в смеси растворителей ДМФА:метанол 1:1 (4 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение суток. Полученные бесцветные кристаллы промывали ДМФА (пять раз порциями по 1 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,042 г (83 % в пересчете на Cd). Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{CdN}_4\text{O}_5$ (%): С 47,6; Н 3,2; N 11,1. Найдено (%): С 47,9; Н 2,8; N 11,3. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 427 (ср), 520 (сл), 622 (сл), 656 (ср), 682 (сл), 705 (сл), 768 (с), 850 (ср), 944 (ср), 1003 (ср), 1073 (с), 1176 (сл), 1264 (сл), 1330 (сл), 1396 (с), 1512 (с), 1532 (с), 1583 (с), 1608 (ср), 2962 (ср), 3074 (сл), 3113(сл), 3209 (сл). Строение **9** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_4[\text{Cd}_6(\text{DMF})(\text{bpdс})_8]\cdot 10\text{DMF}$ (10). Смесь $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,031 г, 0,1 ммоль), H_2bdc (0,017 г, 0,1 ммоль) и бензимидазол (0,012 г, 0,1 ммоль) растворяли в смеси растворителей ДМФА:метанол 1:1 (4 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение суток. Полученные бесцветные кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 2 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,036 г (70 % в пересчете на Cd). Вычислено для $\text{C}_{153}\text{H}_{173}\text{Cd}_6\text{N}_{15}\text{O}_{43}$ (%): С 51,3; Н 4,9; N 5,9. Найдено (%): С 51,6; Н 5,1; N 6,0. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 427 (ср), 522 (сл), 684 (с), 703 (сл), 755 (с), 800 (сл), 855 (с), 1007 (сл), 1021 (сл), 1099 (ср), 1143 (сл), 1175 (сл), 1252 (сл), 1393 (с), 1467 (сл), 1530 (с), 1579 (с), 1606 (ср), 1656 (с), 2810 (ср), 2932 (сл), 3960 (сл), 3416 (сл). Строение **10** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез $[\text{Cu}(\text{bImB})\text{Cl}_2]$ (11). Смесь $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,017 г, 0,1 ммоль) и bImB (0,019 г, 0,1 ммоль) растворяли в смеси растворителей ДМФА:метанол 1:1 (4 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение суток. Получен-

ные голубые кристаллы промывали ДМФА (пять раз порциями по 1 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,026 г (80 % в пересчете на Cu). Вычислено для $C_{10}H_{14}Cl_2CuN_4$ (%): C 37,0; H 4,4; N 17,3. Найдено (%): C 36,5; H 4,7; N 17,0. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 438 (сл), 572 (сл), 629 (сп), 656 (с), 757 (сп), 863 (сп), 956 (сп), 1093 (с), 1236 (с), 1279 (сп), 1369 (сп), 1409 (сп), 1448 (с), 1520 (с), 1638 (сп), 2932 (сп), 3124 (с), 3468 (сл). Строение **11** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез $[Cu(bImB)_2Cl_2]$ (12). Смесь $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,017 г, 0,1 ммоль) и *bImB* (0,057 г, 0,3 ммоль) растворяли в смеси растворителей ДМФА:метанол 1:1 (4 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение суток. Полученные голубые кристаллы промывали ДМФА (пять раз порциями по 1 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,037 г (72 % в пересчете на Cu). Вычислено для $C_{20}H_{28}Cl_2CuN_8$ (%): C 46,6; H 5,5; N 21,8. Найдено (%): C 46,0; H 5,8; N 21,8. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 452 (сл), 624 (сп), 660 (с), 738 (с), 846 (с), 886 (с), 943 (с), 1036 (сп), 1110 (с), 1237 (с), 1271 (с), 1380 (сп), 1441 (сп), 1467 (сп), 1518 (с), 1639 (сп), 2941 (сп), 3122 (с), 3424 (сл). Строение **12** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез $[Cd(bImP)(bdc)] \cdot DMF$ (13). Смесь $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,031 г, 0,1 ммоль), H_2bdc (0,017 г, 0,1 ммоль) и *bImP* (18,5 μ л, 0,11 ммоль) растворяли в смеси растворителей ДМФА:метанол 1:1 (4 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение суток. Полученные бесцветные кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 2 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,032 г (71 % в пересчете на Cd). Вычислено для $C_{22}H_{27}CdN_5O_5$ (%): C 47,7; H 4,9; N 12,6. Найдено (%): C 47,7; H 5,2; N 12,7. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 526 (с), 657(с), 753 (с), 837 (с), 890 (сл), 943 (сп), 1014 (сл), 1098 (с), 1236 (сп), 1296 (сп), 1388 (с), 1444 (сп), 1527 (сп), 1560 (с), 1670 (с), 2864 (сл), 2939 (сп), 3110(сп), 3422 (сл). Строение **13** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез $[Zn(bImP)(bdc)] \cdot 0,6DMF \cdot 0,4H_2O$ (14). Смесь $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,030 г, 0,1 ммоль), H_2bdc (0,017 г, 0,1 ммоль) и *bImP* (18,5 μ л, 0,11 ммоль) растворяли в ДМФА (4 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение суток. Полученные бесцветные кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 1 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,043 г (89 % в пересчете на Zn). Вычислено для $C_{20,8}H_{25,2}N_{4,6}O_{5,1}Zn$ (%): C 51,5; H 5,2; N 13,3. Найдено (%): C 51,2; H 5,3; N 13,3. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 514 (сп), 570 (сп), 629 (сп), 656 (с), 749 (с), 826 (с), 955 (с), 1015 (сп), 1095 (с), 1236 (с), 1348 (с), 1455 (сп), 1500 (сп), 1532 (сп), 1605 (с), 1956(сл), 2864 (сл), 2942 (сп), 3055 (сл), 3125 (сп), 3450 (сл). Строение **14** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез $[Cd(bImH)(bdc)] \cdot CH_3OH$ (15). Смесь $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,031 г, 0,1 ммоль), H_2bdc (0,017 г, 0,1 ммоль) и *bImH* (20 μ л, 0,11 ммоль) растворяли в смеси растворителей ДМФА:метанол 1:1 (4 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение суток. Полученные бесцветные кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 2 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,041 г (78 % в пересчете на Cd). Вычислено для $C_{21}H_{26}CdN_4O_5$ (%): C 47,9; H 5,0; N 10,6. Найдено (%): C 48,2; H 4,7; N 11,0. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 517 (сп), 557 (сл), 657(с), 751 (с), 835 (с), 888 (сл),

939 (ср), 1035 (ср), 1090 (с), 1237 (ср), 1293 (ср), 1379 (с), 1446 (ср), 1522 (ср), 1562 (с), 1855 (сл), 2817 (сл), 2861 (сл), 2936 (ср), 3046 (сл), 3129 (ср), 3411 (ср). Строение **15** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез [Zn(bImH)(bdc)] (16). Смесь $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,030 г, 0,1 ммоль), H_2bdc (0,017 г, 0,1 ммоль) и bImH (20 μ л, 0,11 ммоль) растворяли в смеси растворителей ДМФА:метанол 1:1 (4 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение суток. Полученные бесцветные кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 1 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,032 г (71 % в пересчете на Zn). Вычислено для $C_{20}H_{22}N_4O_4Zn$ (%): С 53,6; Н 5,0; N 12,5. Найдено (%): С 53,0; Н 5,0; N 12,5. ИК-спектр (КВг, cm^{-1}): 517 (сл), 583 (сл), 622 (сл), 656 (с), 757 (с), 826 (с), 886 (сл), 952 (ср), 1110 (с), 1243 (ср), 1353 (с), 1454 (сл), 1498 (ср), 1528 (ср), 1604 (с), 1952(сл), 2868 (сл), 2948 (ср), 3050 (сл), 3122 (ср), 3446 (сл). Строение **16** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез [Cd(bImB)(sdc)]·DMF (17). Смесь $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,031 г, 0,1 ммоль), H_2sdc (0,027 г, 0,1 ммоль) и bImB (0,019 г, 0,1 ммоль) растворяли в смеси растворителей ДМФА:метанол 1:1 (4 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение суток. Полученные бесцветные кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 2 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,042 г (65 % в пересчете на Cd). Вычислено для $C_{29}H_{31}CdN_5O_5$ (%): С 54,3; Н 4,9; N 10,9. Найдено (%): С 53,5; Н 4,5; N 10,4. ИК-спектр (КВг, cm^{-1}): 397 (ср), 443 (сл), 533 (сл), 524 (сл), 655 (ср), 706 (ср), 740 (ср), 789 (ср), 859 (ср), 941 (сл), 957 (сл), 980 (сл), 1038 (сл), 1088 (с), 1109 (с), 1177 (ср), 1240 (ср), 1333 (ср), 1392 (с), 1540 (с), 1587 (с), 1607 (с), 2866 (сл), 2936 (сл), 3125 (сл), 3437 (сл). Строение **17** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез [Zn(bImB)(sdc)]·DMF (18). Смесь $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,030 г, 0,1 ммоль), H_2sdc (0,027 г, 0,1 ммоль) и bImB (0,019 г, 0,1 ммоль) растворяли в смеси растворителей ДМФА:метанол 1:1 (4 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение суток. Полученные бесцветные кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 2 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,035 г (59 % в пересчете на Zn). Вычислено для $C_{29}H_{31}N_5O_5Zn$ (%): С 58,5; Н 5,2; N 11,8. Найдено (%): С 58,2; Н 5,7; N 10,9. ИК-спектр (КВг, cm^{-1}): 405 (ср), 465 (сл), 526 (сл), 557 (сл), 655 (ср), 706 (ср), 740 (ср), 788 (с), 855 (сл), 953 (ср), 980 (сл), 1090 (с), 1109 (с), 1176 (ср), 1238 (ср), 1362 (с), 1442 (ср), 1534 (ср), 1560 (с), 1609 (с), 1677 (с), 2863 (сл), 2936 (сл), 3049 (сл), 3129 (сл), 3452 (сл). Строение **18** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез [Co(bImB)(sdc)]·DMF (19). Смесь $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,029 г, 0,1 ммоль), H_2sdc (0,027 г, 0,1 ммоль) и bImB (0,019 г, 0,1 ммоль) растворяли в смеси растворителей ДМФА:метанол 1:1 (4 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение суток. Полученные фиолетовые кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 2 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,035 г (59 % в пересчете на Co). Вычислено для $C_{29}H_{31}CoN_5O_5$ (%): С 59,2; Н 5,3; N 11,9. Найдено (%): С 59,3; Н 4,8; N 11,6. ИК-спектр (КВг, cm^{-1}): 412 (ср), 455 (сл), 524 (сл), 640 (сл), 657 (ср), 705 (ср),

742 (ср), 787 (с), 805 (сл), 957 (ср), 1011 (сл), 1088 (с), 1106 (с), 1176 (ср), 1237 (ср), 1382 (с), 1415 (ср), 1517 (ср), 1554 (с), 1606 (с), 1677 (с), 2864 (сл), 2936 (сл), 3125 (сл), 3433 (сл). Строение **19** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез [Cd(bImH)(DMF)(sdc)]·DMF (20). Смесь $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,031 г, 0,1 ммоль), H_2sdc (0,027 г, 0,1 ммоль) и bImH (0,022 г, 0,1 ммоль) растворяли в смеси растворителей ДМФА:метанол 1:1 (4 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение суток. Полученные бесцветные кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 2 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,061 г (48 % в пересчете на Cd). Вычислено для $\text{C}_{59}\text{H}_{63}\text{CdN}_9\text{O}_9$ (%): С 55,9; Н 5,0; N 9,9. Найдено (%): С 55,2; Н 5,3; N 9,4. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 401 (с), 528 (сл), 539 (ср), 655 (ср), 711 (ср), 790 (с), 860 (с), 944 (сл), 1014 (сл), 1095 (ср), 1107 (ср), 1180 (ср), 1233 (ср), 1393 (с), 1541 (с), 1590 (с), 1601 (с), 1658 (с), 2858 (сл), 2933 (сл), 3062 (сл), 3122 (сл). Строение **20** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез [Zn(bImH)(sdc)]·DMF (21). Смесь $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,030 г, 0,1 ммоль), H_2sdc (0,027 г, 0,1 ммоль) и bImH (0,022 г, 0,1 ммоль) растворяли в смеси растворителей ДМФА:метанол 1:1 (4 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение суток. Полученные бесцветные кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 2 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,045 г (72 % в пересчете на Zn). Вычислено для $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_5\text{Zn}$ (%): С 58,7; Н 5,5; N 10,3. Найдено (%): С 58,9; Н 5,7; N 10,2. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 408 (ср), 471 (сл), 527 (сл), 556 (сл), 655 (ср), 710 (ср), 755 (сл), 790 (с), 854 (ср), 951 (ср), 1092 (ср), 1114 (с), 1180 (ср), 1232 (ср), 1367 (ср), 1417 (ср), 1555 (ср), 1607 (с), 1661 (с), 1678 (с), 2859 (сл), 2934 (сл), 3053 (сл), 3127 (сл). Строение **21** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Синтез [Co(bImH)(sdc)]·DMF (22). Смесь $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,029 г, 0,1 ммоль), H_2sdc (0,027 г, 0,1 ммоль) и bImH (0,022 г, 0,1 ммоль) растворяли в смеси растворителей ДМФА:метанол 1:1 (4 мл) и нагревали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100°C в течение суток. Полученные фиолетовые кристаллы промывали ДМФА (трижды порциями по 2 мл) и сушили в течение 10 мин. Выход 0,030 г (49 % в пересчете на Co). Вычислено для $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{CoN}_5\text{O}_5$ (%): С 58,4; Н 5,7; N 10,4. Найдено (%): С 58,1; Н 5,4; N 10,7. ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 412 (ср), 529 (сл), 545 (сл), 629 (сл), 655 (ср), 711 (ср), 743 (ср), 793 (с), 860 (ср), 947 (ср), 1015 (сл), 1090 (с), 1106 (с), 1180 (ср), 1232 (ср), 1383 (с), 1420 (ср), 1531 (с), 1587 (с), 1606 (с), 1683 (с), 2858 (сл), 2933 (сл), 3026 (сл), 3131 (сл), 3444 (сл). Строение **22** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

2.4 Подготовка образцов для сорбционных, люминесцентных и магнитных исследований

Для получения активированного образца **5a**, навеску соединения **5** (около 100 мг) помещали в ацетон (2 мл). В течение периода времени (от пяти до семи дней) раз в день растворитель удаляли и добавляли новую порцию. Затем отфильтрованные образцы активировали под вакуумом в приборе Autosorb iQ при 323К.

Для получения активированных образцов **7a** и **8a**, навески соединений **7**, **8** (около 100 мг), соответственно, помещали в ацетон (2 мл). В течение периода времени (от пяти до семи дней) раз в день растворитель удаляли и добавляли новую порцию. Затем отфильтрованные образцы активировали под вакуумом в приборе Autosorb iQ при комнатной температуре. Образец **8m** получали путем добавления в реакционную смесь для соединения **8** тетрагидрата хлорида марганца в количестве эквивалентном тысячной доле от количества добавленного нитрата магния.

Для получения активированных образцов **17a–22a**, навески соединений **17–22** (около 150 мг), соответственно, помещали в метанол (2 мл). В течение периода времени (от пяти до семи дней) раз в день метанол удаляли и добавляли новую порцию. Затем отфильтрованные образцы активировали под вакуумом в приборе Autosorb iQ при 323К. Образец соединения **20a'** дополнительно активировали под вакуумом при 373К.

2.5. Методика проведения экспериментов по определению гидролитической стабильности соединений

Образцы соединений **1–5** (около 50 мг) помещали в водный раствор заданного pH (2 мл) на период времени от нескольких часов до трех недель. Растворы готовили, используя концентрированные растворы соляной кислоты и гидроксида натрия. Для отфильтрованных осадков проводили исследования методом рентгеновской дифракции на порошках.

Кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	1	2	3
Брутто-формула	$C_{17}H_{20,5}N_{2,5}O_{12}Sc$	$C_{17}H_{21}N_2O_{12}Sc$	$C_{18}H_{10}O_{17}Sc_2$
M , г/моль	496,82	490,32	588,18
T , К	130(2)	130(2)	130(2)
λ , Å	0,71073 (MoK α)	0,71073 (MoK α)	0,71073 (MoK α)
Сингония	Моноклиная	Моноклиная	Триклиная
Пр. группа	$P2_1/c$	$C2/c$	$P-1$
a , Å	5,8778(4)	18,0920(7)	8,76544(16)
b , Å	11,4126(10)	9,6251(4)	10,54956(18)
c , Å	17,4140(10)	12,5071(5)	11,8496(2)
α , град.	90	90	93,1854(14)
β , град.	90,385(5)	98,071(4)	91,4706(14)
γ , град.	90	90	105,7391(15)
V , Å ³	1168,12(15)	2156,38(15)	1052,09(3)
Z	2	4	2
D_{calcd} , г/см ³	1,412	1,510	1,857
μ , мм ⁻¹	0,378	0,408	0,739
F(000)	514	1016	592
Размер кристалла, мм	0,38 × 0,05 × 0,05	0,27 × 0,15 × 0,04	0,32 × 0,18 × 0,04
Диапазон сканирования по θ , град.	3,47 – 26,37	3,73 – 28,73	3,54 – 29,56
Диапазон индексов hkl	$-7 \leq h \leq 5,$ $-14 \leq k \leq 11,$ $-21 \leq l \leq 20$	$-17 \leq h \leq 24,$ $-12 \leq k \leq 9,$ $-16 \leq l \leq 16$	$-10 \leq h \leq 11,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-15 \leq l \leq 15$
Число измеренных / независимых отражений	5215 / 2317	5032 / 2335	17487 / 5146
R_{int}	0,0305	0,0187	0,0193
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	1777	2058	4595
Добротность по F^2	1,022	1,075	1,036
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0404,$ $wR_2 = 0,1040$	$R_1 = 0,0343,$ $wR_2 = 0,0957$	$R_1 = 0,0253,$ $wR_2 = 0,0643$
R -факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0,0545,$ $wR_2 = 0,1109$	$R_1 = 0,0401,$ $wR_2 = 0,1008$	$R_1 = 0,0301,$ $wR_2 = 0,0666$
Остаточная электронная плотность (max / min), e/Å ³	0,408 / -0,356	0,504 / -0,379	0,389 / -0,330

Таблица 2 (продолжение)

Параметр	4	5	6
Брутто-формула	$C_{24}H_{24}N_8O_{16}Sc_2$	$C_{15}H_{18}N_5O_{12}Sc$	$C_{15}H_{16}Mg_{1,5}NO_{11}$
M , г/моль	770,43	505,28	422,75
T , К	130(2)	130(2)	130(2)
λ , Å	0,71073 (MoK α)	0,71073 (MoK α)	0,71073 (MoK α)
Сингония	Триклинная	Тетрагональная	Моноклинная
Пр. группа	$P-1$	$I4_1/a$	$P2_1/c$
a , Å	6,36527(16)	9,3988(10)	12,7134(4)
b , Å	9,0459(4)	9,3988(10)	8,3281(2)
c , Å	13,6606(5)	23,650(6)	18,0907(4)
α , град.	76,267(4)	90	90
β , град.	78,228(3)	90	107,363(3)
γ , град.	80,898(3)	90	90
V , Å ³	743,02(5)	2089,2(7)	1828,14(9)
Z	1	4	4
D_{calcd} , г/см ³	1,722	1,598	1,536
μ , мм ⁻¹	0,550	0,993	0,177
F(000)	394	1032	876
Размер кристалла, мм	0,25 × 0,12 × 0,02	0,36 × 0,17 × 0,17	0,25 × 0,13 × 0,08
Диапазон сканирования по θ , град.	3,29 – 28,68	3,45 – 25,66	3,36 – 31,11
Диапазон индексов hkl	$-8 \leq h \leq 8,$ $-10 \leq k \leq 12,$ $-16 \leq l \leq 17$	$-9 \leq h \leq 11,$ $-11 \leq k \leq 11,$ $-19 \leq l \leq 28$	$-16 \leq h \leq 16,$ $-11 \leq k \leq 12,$ $-21 \leq l \leq 26$
Число измеренных / независимых отражений	5799 / 3127	4312 / 984	18366 / 5144
R_{int}	0,0329	0,0322	0,0228
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2491	941	4305
Добротность по F^2	1,019	3,711	1,049
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0496,$ $wR_2 = 0,1175$	$R_1 = 0,1370,$ $wR_2 = 0,4253$	$R_1 = 0,0367,$ $wR_2 = 0,0989$
R -факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0,0686,$ $wR_2 = 0,1284$	$R_1 = 0,1387,$ $wR_2 = 0,4257$	$R_1 = 0,0466,$ $wR_2 = 0,1055$
Остаточная электронная плотность (max / min), e/Å ³	0,581 / -0,554	0,581 / -0,554	0,454 / -0,575

Таблица 2 (продолжение)

Параметр	7	9	10
Брутто-формула	$C_{40}H_{42}Mn_3N_8O_{20}$	$C_{20}H_{16}CdN_4O_5$	$C_{153}H_{173}Cd_6N_{15}O_{43}$
M , г/моль	1119,63	504,77	3584,45
T , К	150(2)	130(2)	130(2)
λ , Å	1,54178 (CuK α)	0,71073 (MoK α)	0,71073 (MoK α)
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Моноклинная
Пр. группа	$Pba2$	$Pnn2$	Pc
a , Å	14,3537(3)	25,4844(5)	22,5562(3)
b , Å	18,6881(4)	13,0123(3)	14,1421(2)
c , Å	9,3916(2)	8,90688(19)	26,2296(4)
α , град.	90	90	102,1440(14)
β , град.	2519,23(9)	2953,62(11)	8179,8(2)
γ , град.	2	4	2
V , Å ³	1,476	1,135	1,455
Z	6,739	0,767	0,847
D_{calcd} , г/см ³	1146	1008	3656
μ , мм ⁻¹	$0,17 \times 0,13 \times 0,12$	$0,22 \times 0,10 \times 0,10$	$0,58 \times 0,28 \times 0,17$
F(000)	3,88 – 70,45	3,31 – 25,35	3,29 – 26,37
Размер кристалла, мм	$-17 \leq h \leq 15,$ $-21 \leq k \leq 22,$ $-8 \leq l \leq 11$	$-30 \leq h \leq 30,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-10 \leq l \leq 10$	$-28 \leq h \leq 28,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-32 \leq l \leq 32$
Диапазон сканирования по θ , град.	9526 / 3635	21199 / 5392	30498 / 76687
Диапазон индексов hkl	0,0327	0,0261	0,0235
Число измеренных / независимых отражений	3348	4653	28030
R_{int}	1,061	1,088	1,032
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0742,$ $wR_2 = 0,1989$	$R_1 = 0,0753,$ $wR_2 = 0,2257$	$R_1 = 0,0331,$ $wR_2 = 0,0811$
Добротность по F^2	$R_1 = 0,0769,$ $wR_2 = 0,2023$	$R_1 = 0,0851,$ $wR_2 = 0,2373$	$R_1 = 0,0372,$ $wR_2 = 0,0833$
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	3,187 / -0,847	1,309 / -0,645	0,986 / -0,837

Таблица 2 (продолжение)

Параметр	11	12	13
Брутто-формула	$C_{10}H_{14}Cl_2CuN_4$	$C_{20}H_{28}Cl_2CuN_8$	$C_{22}H_{27}CdN_5O_5$
M , г/моль	324,69	514,94	553,88
T , К	130(2)	130(2)	130(2)
λ , Å	0,71073 (MoK α)	0,71073 (MoK α)	0,71073 (MoK α)
Сингония	Ромбическая	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$Pna2_1$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a , Å	14,9245(4)	7,6061(5)	10,8546(3)
b , Å	9,5062(3)	17,6047(6)	23,6261(7)
c , Å	9,7578(3)	8,9119(5)	9,6799(3)
β , град.	90	114,965(7)	104,140(3)
V , Å ³	1384,39(7)	1081,83(11)	2407,21(13)
Z	4	2	4
D_{calcd} , г/см ³	1,558	1,581	1,528
μ , мм ⁻¹	1,947	1,283	0,949
$F(000)$	660	534	1128
Размер кристалла, мм	0,20 × 0,12 × 0,09	0,39 × 0,16 × 0,07	0,88 × 0,15 × 0,13
Диапазон сканирования по θ , град.	3,29 – 28,99	3,42 – 28,43	3,36 – 31,14
Диапазон индексов hkl	$-20 \leq h \leq 12,$ $-11 \leq k \leq 12,$ $-12 \leq l \leq 8$	$-7 \leq h \leq 10,$ $-22 \leq k \leq 15,$ $-6 \leq l \leq 11$	$-15 \leq h \leq 15,$ $-32 \leq k \leq 31,$ $-13 \leq l \leq 11$
Число измеренных / независимых отражений	4284 / 2433	3205 / 1988	24703 / 6948
R_{int}	0,0176	0,0180	0,0184
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2312	1749	6270
Добротность по F^2	1,090	1,066	1,090
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0264,$ $wR_2 = 0,0636$	$R_1 = 0,0342,$ $wR_2 = 0,0956$	$R_1 = 0,0268,$ $wR_2 = 0,0607$
R -факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0,0289,$ $wR_2 = 0,0650$	$R_1 = 0,0395,$ $wR_2 = 0,0995$	$R_1 = 0,0317,$ $wR_2 = 0,0628$
Остаточная электронная плотность (max / min), e/Å ³	0,592 / -0,359	0,532 / -0,602	1,584 / -0,379

Таблица 2 (продолжение)

Параметр	14	15	16
Брутто-формула	C ₂₂ H ₂₇ N ₅ O ₅ Zn	C ₂₁ H ₂₆ CdN ₄ O ₅	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₄ Zn
<i>M</i> , г/моль	506,85	526,86	447,78
<i>T</i> , К	130(2)	120(2)	120(2)
λ , Å	0,71073 (MoK α)	1,54184 (CuK α)	1,54184 (CuK α)
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Ромбическая
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> , Å	10,73257(16)	9,2444(10)	15,123(5)
<i>b</i> , Å	23,2562(3)	10,0116(8)	18,806(5)
<i>c</i> , Å	9,76351(17)	14,4659(13)	20,722(4)
α , град.	90	107,371(8)	90
β , град.	105,3925(17)	91,269(8)	90
γ , град.	90	116,622(10)	90
<i>V</i> , Å ³	2349,55(6)	1123,1(2)	5893(3)
<i>Z</i>	4	2	12
<i>D</i> _{calcd} , г/см ³	1,433	1,558	1,514
μ , мм ⁻¹	1,088	8,124	2,038
F(000)	1056	536	2784
Размер кристалла, мм	0,34 × 0,31 × 0,21	0,42 × 0,23 × 0,06	0,10 × 0,04 × 0,04
Диапазон сканирования по θ , град.	3,40 – 30,99	5,15 – 74,36	3,62 – 70,07
Диапазон индексов <i>hkl</i>	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -32 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Число измеренных / независимых отражений	24131 / 6791	8600 / 4465	15255 / 9867
<i>R</i> _{int}	0,0160	0,0568	0,1258
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6249	4272	5058
Добротность по <i>F</i> ²	1,075	1,055	1,760
<i>R</i> -факторы [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0374, <i>wR</i> ₂ = 0,1059	<i>R</i> ₁ = 0,0487, <i>wR</i> ₂ = 0,1236	<i>R</i> ₁ = 0,1719, <i>wR</i> ₂ = 0,4597
<i>R</i> -факторы (для всех отражений)	<i>R</i> ₁ = 0,0409, <i>wR</i> ₂ = 0,1082	<i>R</i> ₁ = 0,0503, <i>wR</i> ₂ = 0,1292	<i>R</i> ₁ = 0,2661, <i>wR</i> ₂ = 0,5394
Остаточная электронная плотность (max / min), e/Å ³	1,227 / -0,532	1,790 / -1,490	3,392 / -3,531

Таблица 2 (продолжение)

Параметр	17	18	19
Брутто-формула	$C_{29}H_{31}CdN_5O_5$	$C_{29}H_{31}N_5O_5Zn$	$C_{29}H_{31}CoN_5O_5$
M , г/моль	641,99	594,96	588,52
T , К	130(2)	130(2)	130(2)
λ , Å	0,71073 (MoK α)	0,71073 (MoK α)	0,71073 (MoK α)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P2/c$	$P2/c$	$P2/c$
a , Å	11,2374(3)	11,5569(8)	11,4594(3)
b , Å	6,78252(13)	6,8510(5)	6,5882(2)
c , Å	18,7482(4)	17,4990(9)	18,3365(5)
β , град.	91,4013(19)	92,086(7)	92,145(3)
V , Å ³	1428,52(6)	1384,59(16)	1383,39(7)
Z	2	2	2
D_{calcd} , г/см ³	1,493	1,427	1,413
μ , мм ⁻¹	0,811	0,935	0,668
F(000)	656	620	614
Размер кристалла, мм	0,13 × 0,09 × 0,06	0,43 × 0,13 × 0,11	0,44 × 0,14 × 0,07
Диапазон сканирования по θ , град.	3,51 – 26,36	3,46 – 25,35	3,29 – 25,68
Диапазон индексов hkl	$-14 \leq h \leq 11,$ $-8 \leq k \leq 8,$ $-23 \leq l \leq 22$	$-13 \leq h \leq 13,$ $-7 \leq k \leq 8,$ $-21 \leq l \leq 15$	$-13 \leq h \leq 13,$ $-8 \leq k \leq 5,$ $-19 \leq l \leq 22$
Число измеренных / независимых отражений	11382 / 2920	5825 / 2536	6164 / 2601
R_{int}	0,0225	0,0300	0,0214
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2530	1817	2157
Добротность по F^2	1,101	1,077	1,084
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0260,$ $wR_2 = 0,0609$	$R_1 = 0,0654,$ $wR_2 = 0,1802$	$R_1 = 0,0404,$ $wR_2 = 0,1032$
R -факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0,0338,$ $wR_2 = 0,0641$	$R_1 = 0,0884,$ $wR_2 = 0,1969$	$R_1 = 0,0526,$ $wR_2 = 0,1094$
Остаточная электронная плотность (max / min), e/Å ³	0,527 / -0,353	0,394 / -0,613	0,470 / -0,283

Таблица 2 (продолжение)

Параметр	20	21	22
Брутто-формула	$C_{59}H_{63}Cd_2N_9O_9$	$C_{28}H_{28}N_4O_4Zn$	$C_{28}H_{28}CoN_4O_4$
M , г/моль	1266,98	549,91	543,47
T , К	130(2)	130(2)	130(2)
λ , Å	0,71073 (MoK α)	0,71073 (MoK α)	0,71073 (MoK α)
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая
Пр. группа	$P2_12_12_1$	$Pbcn$	$Pbcn$
a , Å	8,8758(2)	8,6880(4)	8,7112(7)
b , Å	24,0175(7)	14,6001(6)	14,5251(18)
c , Å	28,4657(9)	23,4501(11)	23,5166(18)
V , Å ³	6068,2(3)	2974,5(2)	2975,6(5)
Z	4	4	4
D_{calcd} , г/см ³	1,387	1,228	1,213
μ , мм ⁻¹	0,761	0,862	0,613
F(000)	2592	1144	1132
Размер кристалла, мм	0,39 × 0,16 × 0,14	0,28 × 0,20 × 0,08	0,37 × 0,20 × 0,15
Диапазон сканирования по θ , град.	3,43 – 25,35	3,47 – 25,35	3,47 – 25,35
Диапазон индексов hkl	$-8 \leq h \leq 10,$ $-28 \leq k \leq 28,$ $-23 \leq l \leq 34$	$-9 \leq h \leq 10,$ $-16 \leq k \leq 17,$ $-17 \leq l \leq 28$	$-10 \leq h \leq 6,$ $-14 \leq k \leq 17,$ $-28 \leq l \leq 20$
Число измеренных / независимых отражений	30671 / 11071	7843 / 2724	8674/2731
R_{int}	0,0350	0,0171	0,0296
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	9566	2037	2313
Добротность по F^2	1,085	1,097	1,200
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0768,$ $wR_2 = 0,1875$	$R_1 = 0,0374,$ $wR_2 = 0,1271$	$R_1 = 0,1377,$ $wR_2 = 0,3542$
R -факторы (для всех отражений))	$R_1 = 0,0875,$ $wR_2 = 0,1932$	$R_1 = 0,0423,$ $wR_2 = 0,1311$	$R_1 = 0,1512,$ $wR_2 = 0,3638$
Остаточная электронная плотность (max / min), e/Å ³	3,769 / -1,021	1,230 / -0,406	0,830/-0,499

ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Металл-органические координационные полимеры представляют собой «гибридный» материал, который сочетает в себе преимущества неорганических соединений из-за присутствия в структуре атомов металлов вместе со свойствами, которые привносят органические лиганды. Наличие катионов металлов в структуре МОКП позволяет получать соединения с четкой кристаллической структурой, которые могут обладать окислительно-восстановительными, магнитными, люминесцентными и др. свойствами. Органические лиганды, в первую очередь, «отвечают» за образование пористых каркасных структур, но могут нести в себе дополнительную функциональность. Наличие групп-заместителей или гетероатомов в органическом лиганде влияет на свойства получаемых соединений и, например, может существенно повысить селективность сорбции или изменить конечный продукт каталитической реакции. В свою очередь, гетероатомы в цикле лиганда, несут свои определенные особенности. Во-первых, гетероатомы могут дополнительно координировать металл, тем самым повышая жесткость каркаса и стабильность структуры, либо привести к получению новой структуры. Во-вторых, гетероатомы, могут взаимодействовать с гостевыми молекулами, выступая как дополнительный сорбционный или каталитический центр.

В нашей работе мы используем два типа лигандов, содержащих гетероатомы в ароматическом цикле (схема 10). Первый тип лигандов – это гетероциклические дикарбоксилаты, которые могут координироваться к центральному атому, как через кислород карбоксильных групп, так и через гетероатом в цикле. Второй тип лигандов – это N-содержащие мостиковые лиганды, которые могут быть использованы в синтезе как самостоятельно, так и вместе с другими карбоксилатами. В качестве источника металла в работе используются соли цинка(II), кадмия(II), кобальта(II), меди(II) и марганца(II), магния(II). Важной частью работы стал синтез скандий-органических координационных полимеров (СОКП). В качестве центрального атома координационных соединений скандий имеет ряд преимуществ, связанных с особым положением элемента в Таблице Менделеева. Скандий является первым представителем ряда d-элементов, при этом обладает некоторыми особенностями по сравнению остальными металлами ряда. Как элемент скандий обладает наименьшей массой, среди d-элементов, а значит, материалы на его основе будут обладать меньшей кристаллографической плотностью и более высокими удельными величинами по сравнению с изоструктурными аналогами на основе других металлов. Катион скандия(III) имеет достаточно большой радиус и позволяет координироваться к нему большому числу лигандов, координационное число Sc(III) в координационных соединениях может быть от 6 до 8. Кроме того, катион скандия(III) обладает достаточной «жесткостью» по Пирсону, а значит карбоксилаты скандия должны проявлять повышенную гидролитическую стабильность. Также Sc(III) обладает кислотными свойствами по Льюису, что позволяет рассматривать МОКП на его основе в качестве гетерогенных катализаторов в органическом синтезе. Отсутствие окислительных свойств у Sc(III) не будет приводить к снижению термической, стабильности СОКП, которая, в целом, ограничена температурой разложения органических лигандов. Необходимо отметить, что наличие высокой гидролитической и термической стабильности пористого материала является одним из важнейших

требований для их использования в селективной сорбции или катализе в промышленных условиях.

В ходе работы при взаимодействии органических лигандов (схема 10) и солей металлов по методикам, разработанным в процессе синтеза, было получено 22 соединения (табл. 3). Все соединения были охарактеризованы методами монокристалльного и/или порошкового рентгеноструктурного анализа (РСА и РФА), термогравиметрического и элементного анализа и ИК-спектроскопии для определения структуры и подтверждения химической чистоты. Для наиболее перспективных соединений были исследованы сорбционные свойства и изучена люминесценция.

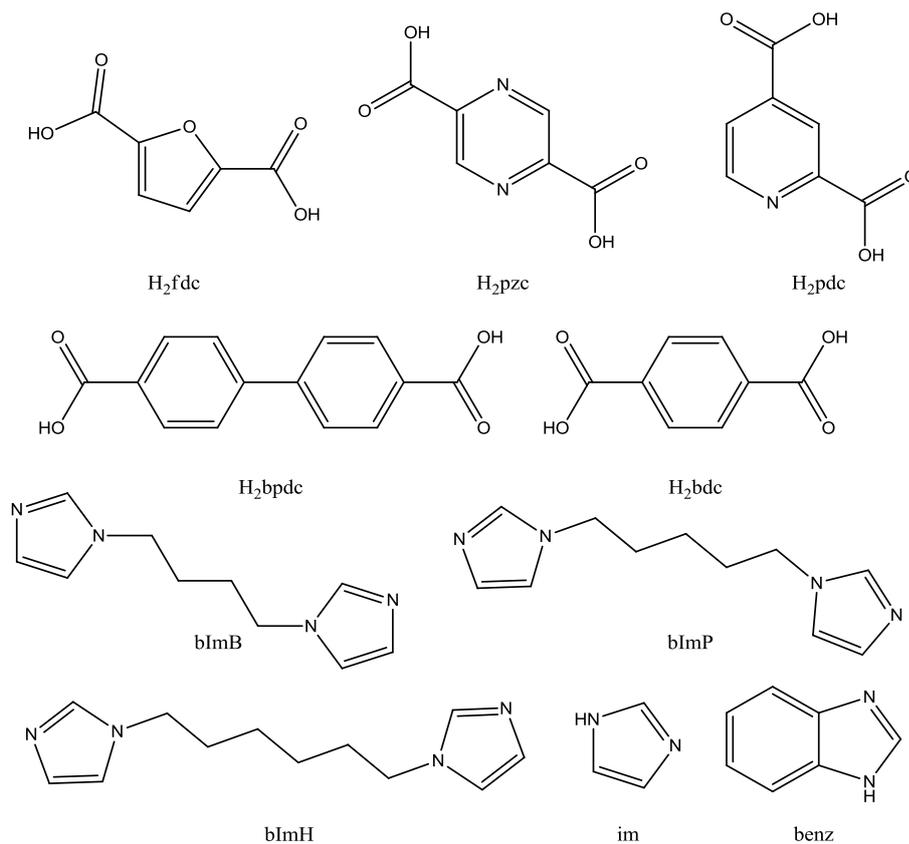


Схема 10. Структура лигандов, используемых в синтезе, и их обозначения

Список полученных соединений с указанием физико-химических методов их характеристики

№ п/п	Формула	Методы характеристики
1	$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fdc})_2] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА
2	$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Sc}(\text{fdc})_2(\text{HCOO})]$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС, ГС
3	$[\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fdc})_3]$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС, ГС
4	$[\text{Sc}_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pzc})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ГС
5	$[\text{Sc}(\text{Hpzc})(\text{pzc})] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ГС, СС
6	$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Mg}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{fdc})_4]$	РСА, РФА, СНН, ТГА
7	$[\text{Mn}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2] \cdot 4,8\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС, СС, МС, КХР
8	$[\text{Mg}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС, СС, МС, КХР
9	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpdc})(\text{im})_2]$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА
10	$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_4[\text{Cd}_6(\text{DMF})(\text{bpdc})_8] \cdot 10\text{DMF}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА
11	$[\text{Cu}(\text{bImB})\text{Cl}_2]$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА
12	$[\text{Cu}(\text{bImB})_2\text{Cl}_2]$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА
13	$[\text{Cd}(\text{bImP})(\text{bdc})] \cdot \text{DMF}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС
14	$[\text{Zn}(\text{bImP})(\text{bdc})] \cdot 0,6\text{DMF} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС
15	$[\text{Cd}(\text{bImH})(\text{bdc})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС
16	$[\text{Zn}(\text{bImH})(\text{bdc})]$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС
17	$[\text{Cd}(\text{bImB})(\text{sdc})] \cdot \text{DMF}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС, СС
18	$[\text{Zn}(\text{bImB})(\text{sdc})] \cdot \text{DMF}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА ЛС, СС
19	$[\text{Co}(\text{bImB})(\text{sdc})] \cdot \text{DMF}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА ЛС, СС
20	$[\text{Zn}(\text{bImH})(\text{sdc})] \cdot \text{DMF}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА ЛС, СС
21	$[\text{Co}(\text{bImH})(\text{sdc})] \cdot \text{DMF}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА ЛС, СС
22	$[\text{Cd}(\text{bImH})(\text{sdc})] \cdot \text{DMF}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА ЛС, СС

3.1. Синтез координационных полимеров на основе одного типа лиганда

3.1.1. Синтез и свойства МОКП на основе скандия

При взаимодействии гексагидрата хлорида скандия и 2,5-фурандикарбоновой кислоты в сольвоотермальных условиях были получены три новых координационных полимера $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fdc})_2] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (1), $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Sc}(\text{fdc})_2(\text{HCOO})]$ (2), $[\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fdc})_3]$ (3), (H_2fdc –2,5-фурандикарбоновая кислота) [101]. Соединение 1 было получено из смеси растворителей ацетонитрил, ДМФА, вода при 80°C. По данным РСА соединение кристаллизуется в моноклинной группе симметрии $P2_1/c$. Независимая часть структуры состоит из половины катиона Sc(III), fdc^{2-} аниона и координированной молекулы воды. Катион Sc(III) находится в слегка искаженном октаэдрическом окружении, состоящем из 6 атомов О, 4 из которых расположены в экваториальных позициях и принадлежат карбоксильным группам четырех различных fdc^{2-} анионов, а оставшиеся два, находящиеся в аксиальных положениях, двум координированным молекулам воды (рис. 50).

Длины связей Sc–O_{COO} равны 2,0557(13) и 2,0593(14) Å. Длина связи Sc–O_{НОН} немного длиннее и составляет 2,1125(14) Å.

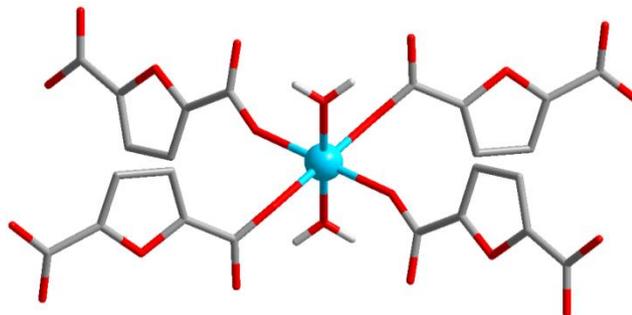


Рис. 50. Координационное окружение катиона Sc(III) в соединении **1**. Атомы Н органических лигандов не показаны. Атомы Sc показаны голубым; С, серый; О, красный, Н, белый

Катионы скандия связываются с помощью мостиковых fdc^{2-} анионов, образуя слои топологии **sql** параллельные плоскости *bc*. Эти слои связаны водородными связями между карбоксильными группами лиганда с координированными молекулами воды из соседних слоев и образуют супрамолекулярный каркас, в структуре которого имеются одномерные поры размером 6×7 Å (рис. 51). Длины водородных связей O...O равны 2,6246(1) и 2,6518(2) Å. Рассчитанный объем доступный для растворителя составляет 40,6 % и заполнен гостевыми молекулами ацетонитрила и катионами диметиламмония [100]. Катионы диметиламмония образуются в процессе синтеза при термическом разложении ДМФА.

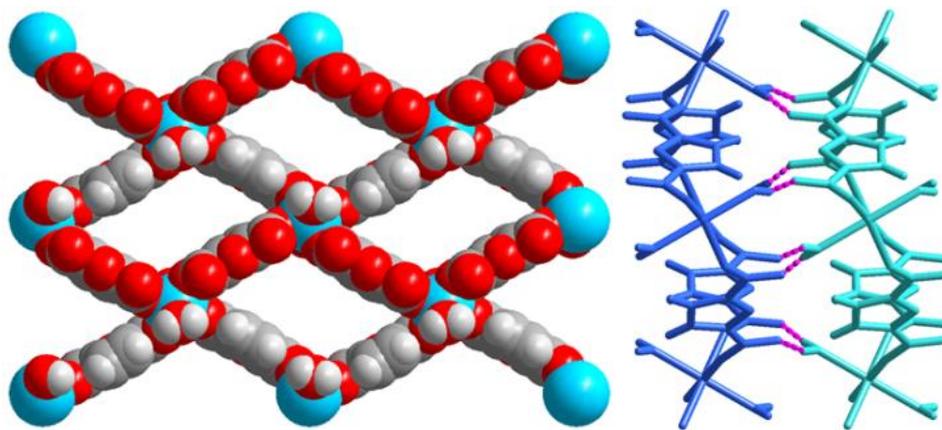


Рис. 51. Вид структуры соединения **1** вдоль оси *a*, показывающий одномерные каналы (показано в ван-дер-Вальсовых шарах) (левый). Вид структуры, показывающий водородные взаимодействия между соседними слоями в соединении **1** (розовые пунктирные линии) (правый)

Соединение $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Sc}(\text{fdc})_2(\text{HCOO})]$ (**2**) получено из смеси ДМФА и воды при 120°C . По данным РСА соединение кристаллизуется в моноклинной группе симметрии *C2/c*. Независимая часть каркаса состоит из половины катиона Sc(III), fdc^{2-} аниона, половины формиат-аниона и катиона диметиламмония (рис. 52). Катионы диметиламмония и формиат-анионы образуются в процессе синтеза при термическом разложении ДМФА. Катион Sc(III) находится в искаженном октаэдрическом окружении, состоящем из 6 атомов О, 4 из которых принадлежат 4 различным fdc^{2-} анионам, координированным по экваториальным позициям, а оставшиеся два двум формиат-анионам, координированным по

аксиальным положениям. Длины связей Sc–O_{COO} равны 2,0763(11) и 2,0707(11) Å для fdc²⁻ аниона, и 2,0938(10) Å для формиат-аниона. Катионы Sc(III) связываются между собой с помощью двух мостиковых fdc²⁻ анионов, образуя цепочки. Плоскости ароматических колец лигандов в цепочках находятся в π–π стекинг-взаимодействии. Расстояние между циклами составляет 3,3692(1) Å. Цепочки связываются друг с другом с помощью мостиковых формиат-анионов, образуя зараженные слои параллельные плоскости *bc*. Межслоевое пространство заполнено катионами диметиламмония, которые связаны водородными связями с карбоксильными группами лигандов из слоев. Длины водородных связей O...N равны 2,7345(1) и 2,7679(1) Å.

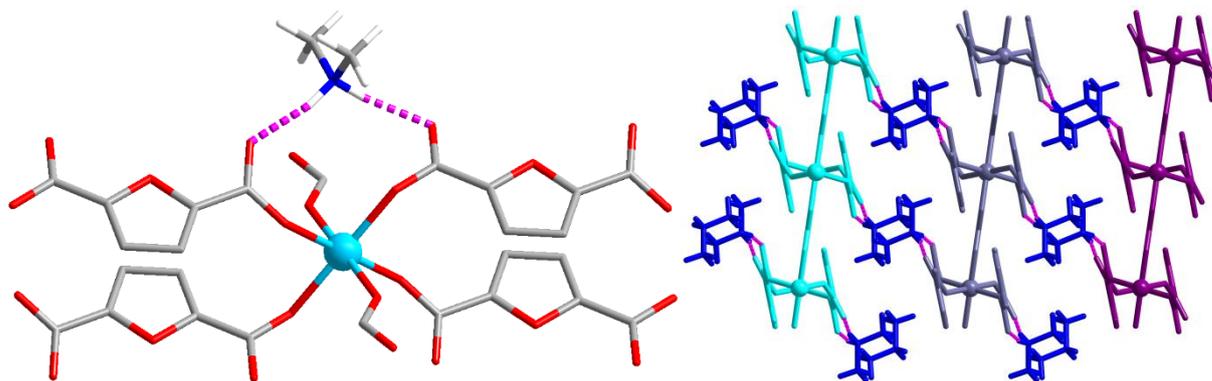


Рис. 52. Координационное окружение катиона Sc(III) в соединении 2. Атомы Н лигандов не показаны. Атом Sc показан голубым; С, серый; О, красный, Н, белый (левый). Вид структуры, показывающий водородные взаимодействия между заряженными слоями и межслоевыми катионами диметиламмония в соединении 2 (розовые пунктирные линии) (правый)

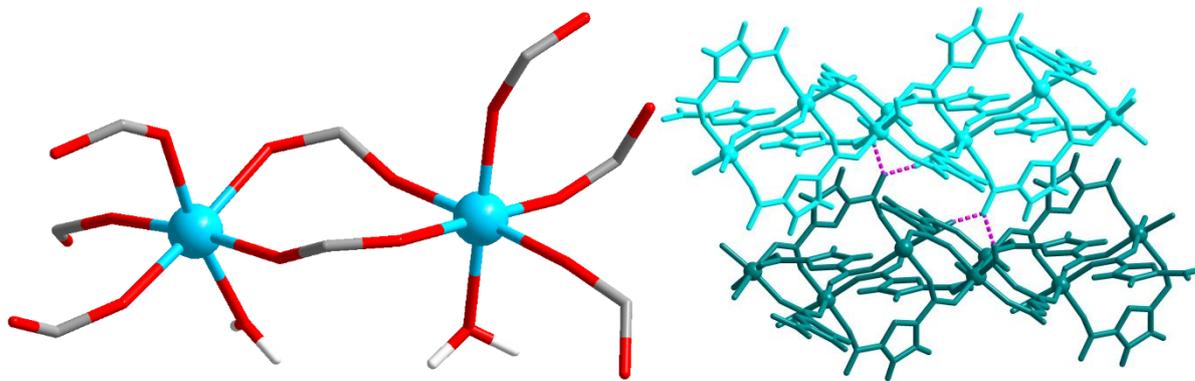


Рис. 53. Координационное окружение катионов Sc(III) в соединении 3. Атомы Sc показаны голубым; С, серый; О, красный, Н, белый. (левый) Вид структуры, показывающий водородные взаимодействия между соседними слоями в соединении 3 (розовые пунктирные линии) (правый)

Соединение [Sc₂(H₂O)₂(fdc)₃] (**3**) было получено в гидротермальных условиях при 120°C. По данным PCA соединение кристаллизуется в триклинной группе симметрии *P*-1. Независимая часть структуры состоит из двух катионов Sc(III), трех fdc²⁻ анионов и двух координированных молекул воды (рис. 53). Каждый катион Sc(III) координирован 5 fdc²⁻ анионами и одной молекулой воды. Длины связей Sc–O_{COO} лежат в диапазоне между 2,1067(10) и 2,0018(10) Å (среднее значение 2,0697 Å), длины связей Sc–O_{НОН} заметно длиннее 2,1358(10) и 2,1432(10) Å. Попарно соединенные катионы Sc(III) связываются с помощью мостиковых карбоксильных групп и лигандов, образуя слои вдоль оси *c*. Слои

связываются друг с другом водородными связями между координированными молекулами воды и карбоксильными группами лигандов, образуя супрамолекулярный каркас. Длины водородных связей O...O равны 2,6630(1) и 2,6239(0) Å. Кроме того, плоскости ароматических колец лигандов находятся в π - π стеклинг-взаимодействиях. Расстояние между циклами лигандов равно 3,3469(1) Å.

Структурный анализ полученных соединений **1–3** показывает, что среди прочих условий синтеза, увеличение температуры синтеза приводит к образованию более плотных структур. Синтез при низкой температуре 80°C приводит к образованию соединения **1** ($D_c = 1.412 \text{ г/см}^{-3}$), в структуре которого имеется свободный объем доступный для растворителя. В тоже время, более высокая температура синтеза 120°C приводит к образованию соединений **2** ($D_c = 1.510 \text{ г/см}^{-3}$) и **3** ($D_c = 1.857 \text{ г/см}^{-3}$), в структуре которых нет объема доступного для растворителя.

Фазовая чистота кристаллических образцов соединений **1–3** была подтверждена с помощью рентгеновской дифракции на порошках (рис. 54). Данные ИК-спектров схожи для всех трех соединений. Широкие полосы поглощения валентных колебаний связей O–H, C–H и N–H и полимерных водородных связей находятся в диапазоне от 3500 до 2500 см^{-1} . Интенсивная полоса поглощения тройной связи C \equiv N гостевой молекулы ацетонитрила соединения **1** расположена на 2501 см^{-1} . Интенсивные полосы поглощения колебаний двойных связей C=O карбоксильных групп анионов кислот расположены на 1372 и 1672, 1345 и 1645, 1351 и 1679 см^{-1} для соединений **1**, **2** и **3**, соответственно. Колебания связи C–N катионов диметиламмония имеют максимумы поглощения на 1018 и 1010 см^{-1} для соединений **1** и **2**, соответственно.

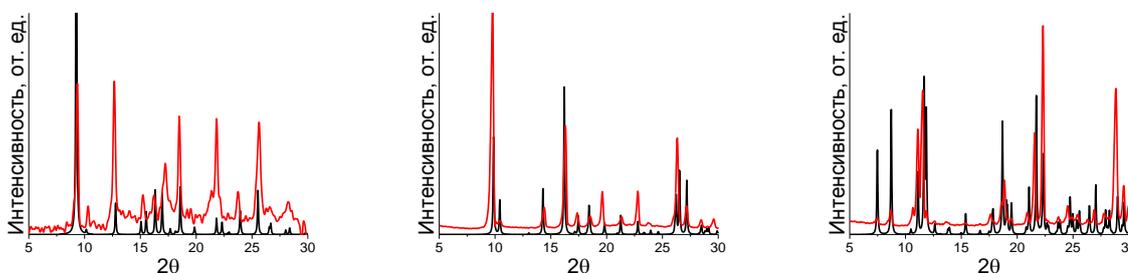


Рис. 54. Кривые рентгеновской дифракции на порошках для соединений **1–3** (слева направо). Вычисленные для монокристалльных данных кривые показаны черным цветом, кривые, полученные экспериментально – красным

Термическая стабильность полученных соединений была изучена с помощью термogravиметрического анализа (рис. 55). Исходя из данных ТГА соединение **1** начинает разложение до 100°C и демонстрирует постепенную потерю массы при нагревании до 250°C вследствие удаления слабо связанных гостевых молекул ацетонитрила. Величина наблюдаемой потери массы составляет 22 % и хорошо согласуется с рассчитанным значением для полутора молекул ацетонитрила и двух молекул воды. Стоит отметить, что данные ТГА соответствуют данным полученным из элементного анализа и химическому составу, полученному при использовании процедуры SQUEEZE [100].

Термогравиметрическая кривая для соединения **2**, которое не содержит в своем составе гостевых молекул растворителя, показывает, что термическое разложение материала начинается при температуре 250°C. Термогравиметрическая кривая для соединения **3** демонстрирует очень маленькую величину потери массы ($\approx 2\%$) при нагревании до 250°C, по-видимому, связанную с удалением окклюзированной воды из межкристального пространства. Вторая ступень соответствует 6% при 350°C и согласуется с рассчитанной величиной для двух молекул координированной воды на формульную единицу. Соединение **3** демонстрирует высокую термическую стабильность, разложение каркаса происходит только при высоких температурах выше 400°C, что сравнимо с рекордно стабильными соединениями циркония [102]. Кристаллографическая плотность и пористость полученных соединений напрямую влияет на стабильность каркаса при нагревании, что является достаточно широко распространенным свойством для МОКП. Наименее плотная структура соединения **1** наименее стабильна при нагревании из всех полученных соединений и начинает разрушаться в момент удаления гостевых молекул ацетонитрила. Соединение достаточно нестабильно даже при комнатной температуре и разрушается при попытках удаления гостей. Слоистое заряженное соединение **2** имеет более высокую термическую стабильность. Наиболее стабильным является нейтральный супрамолекулярный каркас соединения **3**, структура которого сохраняет свою целостность до 450°C.

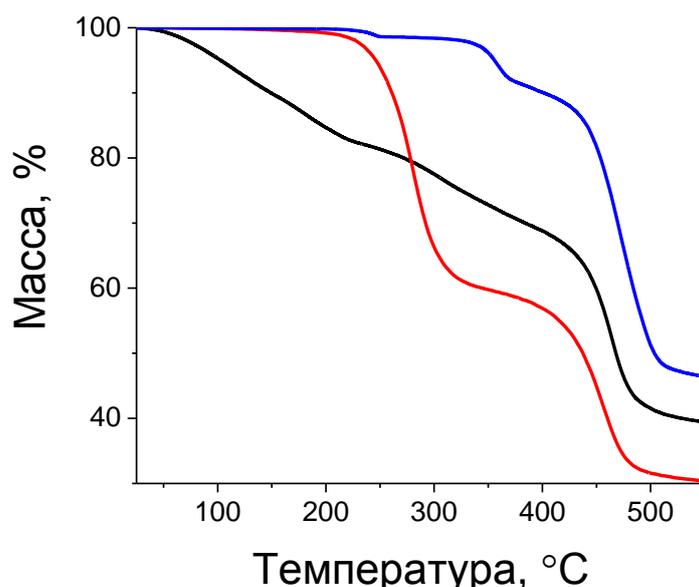


Рис. 55. ТГ кривые для соединений **1** (черная линия), **2** (красная линия) и **3** (синяя линия)

Вместе с термической мы изучили гидролитическую стабильность полученных соединений. Было показано, что соединения **1** и **2** нестабильны в воде, но ведут себя по-разному. Соединение **1** полностью растворяется в воде за 3–5 часов. В противоположность этому, соединение **2** нерастворимо в воде, но также не сохраняет свою структуру (рис. 56). Соединение **3** исключительно стабильно в широком диапазоне pH от 1 до 13 и сохраняет структуру в кислой и щелочной среде, по крайней мере, в течение 2 недель (рис. 57).

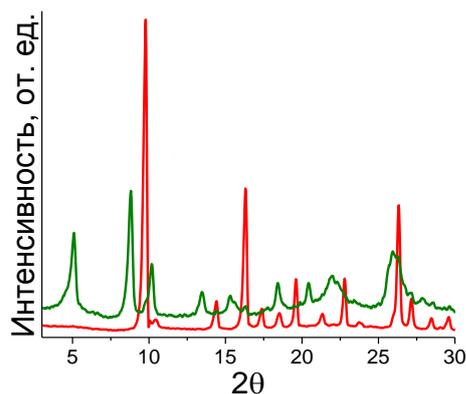


Рис. 56. Кривые рентгеновской дифракции на порошках для свеже синтезированного соединения **2** (красная линия) и соединения **2**, выдержанного в воде (зеленая линия)

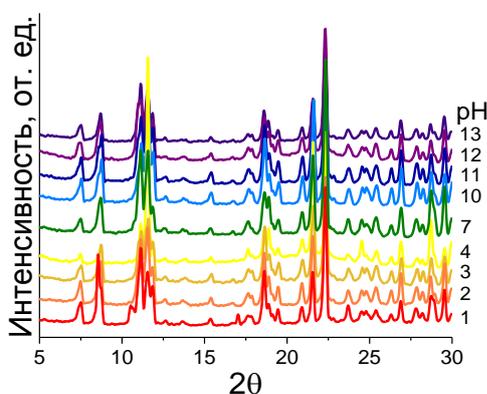


Рис. 57. Кривые рентгеновской дифракции на порошках для соединения **3** после выдерживания в водных растворах заданного рН в течение 2 недель

Соединения **1** и **2**, полученные из смеси растворителей с невысоким содержанием воды, не имеют гидролитической стабильности. В противоположность им, соединение **3** полученное в гидротермальных условиях демонстрирует высокую гидролитическую стабильность, что является редким свойством для материалов класса МОКП. Таким образом, наличие и процентное содержание воды в смеси растворителей напрямую влияет на гидролитическую стабильность в ряду полученных соединений.

Соединение **1** не демонстрирует люминесцентных свойств в исследуемой области, что может быть связано с низкой структурной плотностью материала, наличием сильно разупорядоченных гостевых молекул растворителя и координированных молекул воды. Высокоэнергетические колебания связей в молекуле воды могут гасить люминесценцию координационных полимеров. Спектры люминесценции соединения **2** имеют два полосы испускания с максимумами на 360 и 410 нм (рис. 58). Положения максимумов хорошо согласуются с максимумом люминесценции свободного лиганда (400–420 нм) [103, 104]. Спектры испускания были получены для двух длин волн возбуждения 330 и 350 нм. При длине возбуждения 330 нм, соединение демонстрирует голубое свечение с максимумом на 360 нм. При возбуждении на длине волны 350 нм, наблюдается широкая полоса люминес-

ценции с максимумом на 410 нм. Соединение **3** демонстрирует люминесценцию с широкой полосой испускания в районе 370 и 410 нм при возбуждении на длине волны 340 нм и немного более узкую полосу люминесценции на 435 нм при возбуждении на длине волны 370 нм. Полученные результаты показывают, что максимумы полос люминесценции для соединений **2** и **3** очень близки к максимуму полосы поглощения свободного лиганда. Катионы Sc(III) не принимают участия в люминесценции из-за специфической электронной конфигурации d^0 .

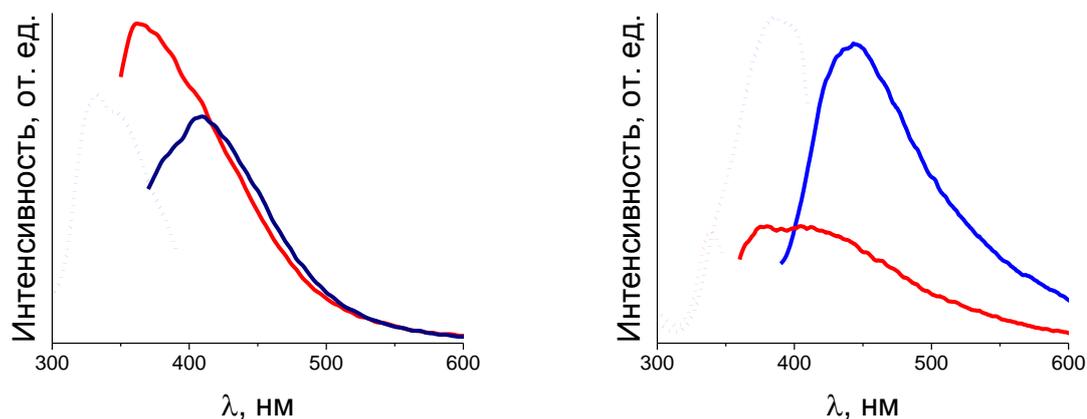


Рис. 58. Люминесцентные спектры для соединений **2** и **3**. Спектры испускания (сплошные линии) для соединения **2** $\lambda_{\text{Ex}} = 330$ нм (красная линия) и $\lambda_{\text{Ex}} = 350$ нм (темно-синяя линия). Спектр возбуждения (пунктирная линия) для длины волны $\lambda_{\text{Em}} = 410$ нм (левый). Спектры испускания (сплошные линии) для соединения **3** $\lambda_{\text{Ex}} = 340$ нм (красная линия) и $\lambda_{\text{Ex}} = 370$ нм (синяя линия). Спектры возбуждения (пунктирная линия) для длин волн $\lambda_{\text{Em}} = 370$ нм (красная линия) и для $\lambda_{\text{Em}} = 435$ нм (синяя линия) (правый)

Таким образом, мы получили серию новых координационных соединений на основе Sc(III) и 2,5-фурандикарбоновой кислоты и продемонстрировали влияние состава смеси растворителей и температуры синтеза на структуру слоистых МОКП и их стабильность. Было показано, что соединение **3** сохраняет структуру до 400°C и обладает исключительной гидrolитической стабильностью в широком диапазоне pH от 1 до 13. Соединения **2** и **3** демонстрируют лиганд-центрированную люминесценцию.

Соединения $[\text{Sc}_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pzc})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**) и $[\text{Sc}(\text{Hpzc})(\text{pzc})] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**) получали при взаимодействии гексагидрата хлорида скандия с гидратом 2,5-пиразиндикарбоновой кислоты ($\text{H}_2\text{pzc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), взятой в недостатке, в сольвотермальных условиях в различных смесях растворителей [105]. По данным РСА соединение **4** кристаллизуется в триклинной группе симметрии $P\bar{1}$. Независимая часть структуры содержит катион Sc(III), полторы молекулы лиганда pzc^{2-} , координированную молекулу воды и координированную молекулу ДМФА. Катион Sc(III) находится в координационном окружении, состоящем из трех хелатно присоединенных остатков кислоты, координированных молекул воды и ДМФА (рис. 60). Длины связей Sc–O_{COO} равны 2,098(2), 2,121(2) и 2,198(2) Å, длины связей Sc–O_{НОН} и Sc–O_{DMF} равны 2,182(2) и 2,124(2) Å, соответственно. Длины связей Sc–N_{pzc} равны 2,446(3), 2,556(2) и 2,485(3) Å. С помощью мостиковых лигандов pzc^{2-} катионы Sc(III) соединяются друг с другом в слоистую структуру с топологи-

ей пчелиных сот **hcb**. Внутри пор слоя, параллельного плоскости *bc*, смотрят координированные молекулы растворителя (рис. 59).

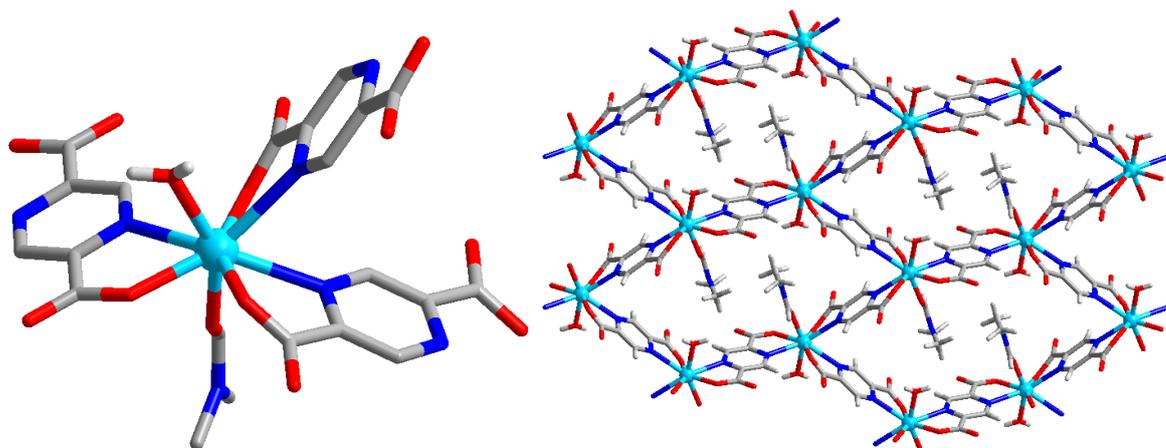


Рис. 59. Координационное окружение катиона Sc(III) в соединении **4**. Атомы Н органических лигандов не показаны (*левый*). Вид структуры соединения **4** вдоль оси *a*, показывающий одномерные каналы (*правый*). Атом Sc показан голубым; С, серый; О, красный, Н, белый

Слои связываются друг с другом водородными взаимодействиями между координированными молекулами воды и карбоксильными группами лигандов, образуя супрамолекулярный каркас (рис. 60). Длины водородных связей O...O равны 2,7385(1) и 2,6959(1) Å.

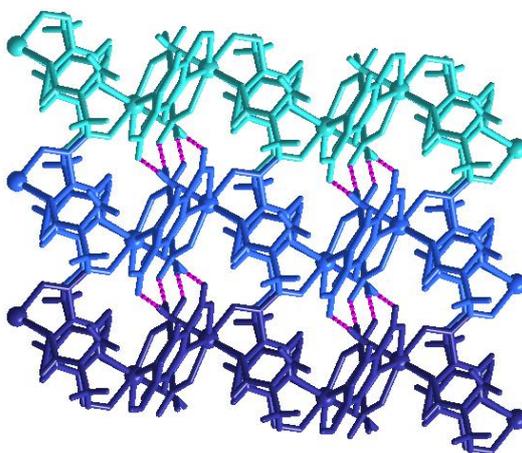


Рис. 60. Вид структуры, показывающий водородные взаимодействия между слоями соединения **4** (*розовые пунктирные линии*)

По данным PCA соединение $[\text{Sc}(\text{H}pzc)(pzc)] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**) кристаллизуется в тетрагональной группе симметрии $I4_1/a$. Независимая часть структуры содержит четверть катиона Sc(III) и половину молекулы лиганда pzc^{2-} . Катион Sc(III) находится в координационном окружении, состоящем из 4 хелатно присоединенных остатков кислоты (рис. 61). Длина связи Sc–O_{COO} равна 2,1276(2) Å, а Sc–N_{pzc} 2,4018(4) Å. С помощью мостиковых лигандов pzc^{2-} катионы Sc(III) соединяются друг с другом в трехмерную структуру с топологией алмаза **dia**. Положение атома Н структурно установить не удалось, однако его наличие подтверждается комплексом косвенных методов (ТГ, элементный анализ). В структуре имеются очень узкие поры размером 3×3 Å (рис. 62). Рассчитанный объем до-

ступный для растворителя составляет 40,6 % [100] и заполнен гостевыми молекулами воды и ДМФА.

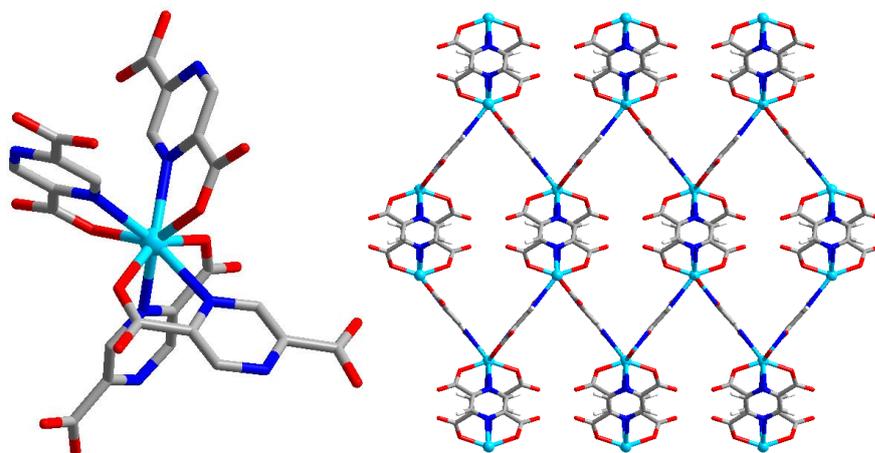


Рис. 61. Координационное окружение катиона Sc(III) в соединении **5**. Атомы Н органических лигандов не показаны (левый). Вид структуры соединения **5** вдоль оси *b*. (правый) Атом Sc показан голубым; С, серый; О, красный, Н, белый.

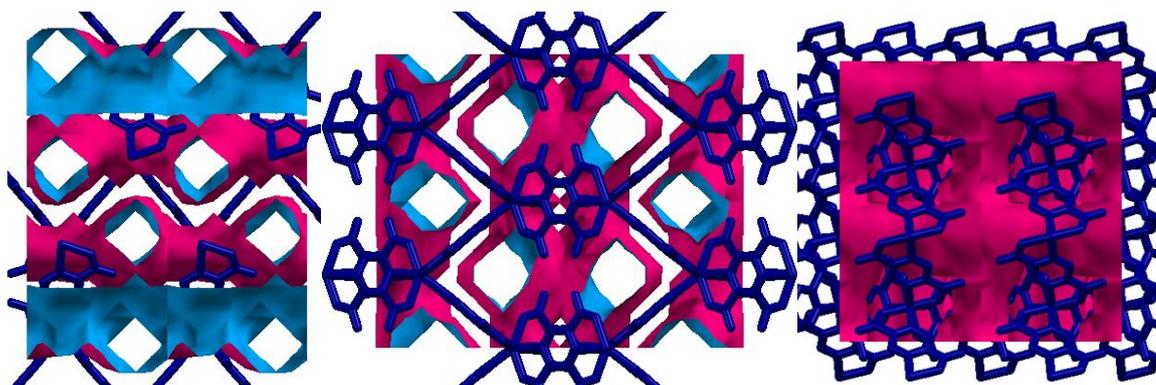


Рис. 62. Вид каналов соединения **5** вдоль осей *a*, *b* и *c*, соответственно. Каркас показан темно-синим, внутренняя поверхность каналов показана голубым, а внешняя малиновым (слева направо)

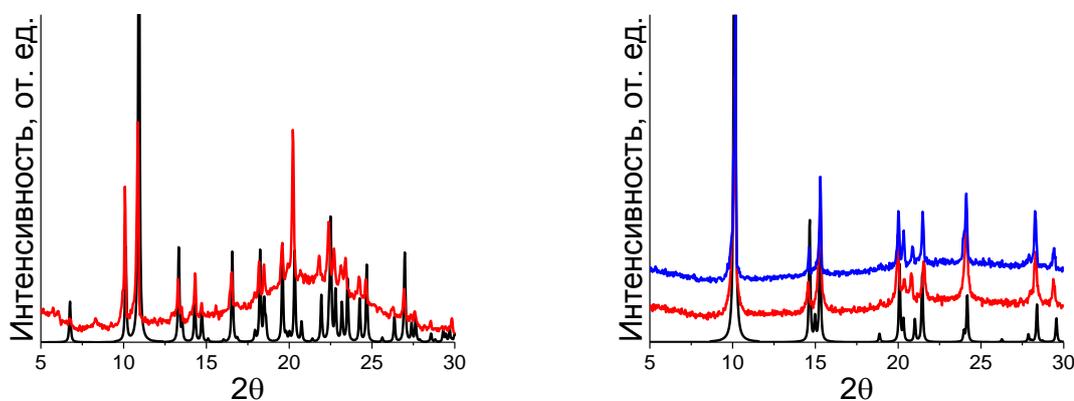


Рис. 63. Кривые рентгеновской дифракции на порошках для соединений **4** (слева) и **5** (справа). Вычисленные для монокристалльных данных кривые показаны черным цветом, кривые, полученные экспериментально для свежесинтезированных образцов – красным, экспериментальная кривая соединения после сорбции – синим

Фазовая чистота кристаллических образцов соединений **4** и **5** была подтверждена с помощью метода рентгеновской дифракции на порошках (рис. 63). ИК-спектры соединений имеют схожий вид. Широкие полосы поглощения валентных колебаний связей O–H, C–H и N–H связей находятся в диапазоне от 3500 до 2500 см⁻¹. Интенсивные полосы поглощения колебаний двойных связей C=O карбоксильных групп анионов кислот расположены на 1477 и 1673, 1472 и 1662 см⁻¹ для соединений **4** и **5**, соответственно. Колебания связи C=N в ароматическом пиазаиновом цикле имеют максимумы поглощения на 1051 см⁻¹ для обоих соединений.

Термическая стабильность полученных соединений была изучена с помощью термогравиметрического анализа (рис. 64). Исходя из данных ТГА, соединение **4** демонстрирует постепенную потерю массы при нагревании вследствие удаления слабо связанных гостевых молекул воды, связанных молекул растворителя и разложения соединения. Величина наблюдаемой потери массы на первой стадии составляет 5 % и согласуется с рассчитанной величиной для двух гостевых молекул воды. Дальнейшая потеря массы до температуры 250°C связана с удалением координированных молекул ДМФА и согласуется с рассчитанным значением для двух молекул ДМФА (18 %). Далее после 250°C происходит разложение соединения. Исходя из данных ТГА соединение **5** демонстрирует постепенную потерю массы при нагревании до 140°C вследствие удаления слабо связанных гостевых молекул воды. Величина наблюдаемой потери массы составляет 11 % и согласуется с рассчитанной величиной для трех молекул воды. Дальнейшая потеря массы до температуры 300°C связана с удалением гостевой молекулы ДМФА (рассчитано 15 %, получено 15 %). Стоит отметить, что данные ТГА соответствуют данным полученным из элементного анализа и химическому составу, полученному при использовании процедуры SQUEEZE [100].

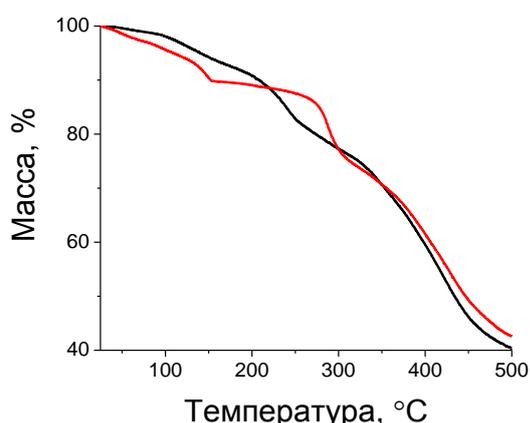


Рис. 64. ТГ кривые для соединений **4** (черная линия) и **5** (красная линия)

Вместе с термической мы изучили гидролитическую стабильность полученных соединений. Было показано, что соединение **4** нестабильно в воде и полностью растворяется за 3–4 часа. Соединение **5** стабильно в широком диапазоне рН от 1,5 до 12 и сохраняет структуру в кислых и щелочных средах, по крайней мере, в течение недели (рис. 65).

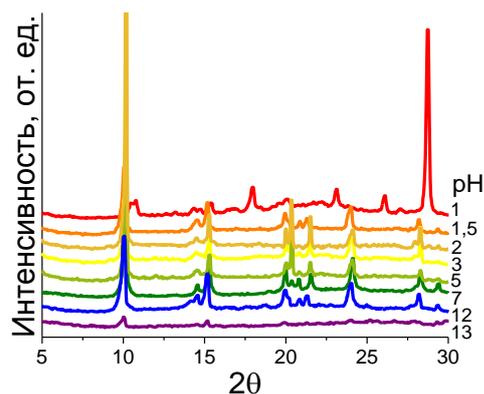


Рис. 65. Кривые рентгеновской дифракции на порошках для соединения **5** после выдерживания в водных растворах заданного pH в течение недели

Соединение **5** было активировано путем выдерживания в ацетоне с последующим вакуумированием с образованием пористого соединения $[\text{Sc}(\text{Hpzc})(\text{pzc})]$ (**5a**), для которого были проведены эксперименты по сорбции углекислого газа, азота, оксида азота(I), водорода, метана и воды (рис. 66).

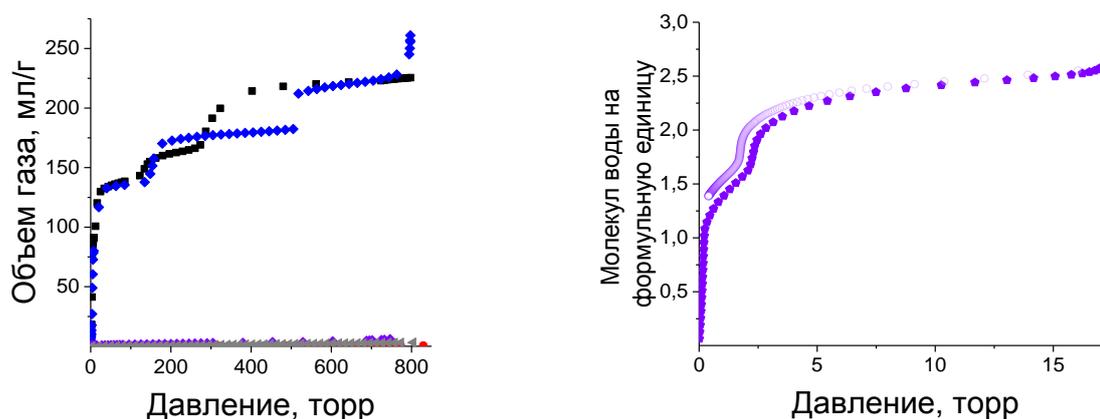


Рис. 66. Изотермы сорбции углекислого газа (черные квадраты) и метана (красные круги) при 195К, оксида азота (I) при 185К (синие ромбы), азота (сиреневые ромбы) и водорода (серые треугольники) при 77К для соединения **5a**. (слева) Изотерма сорбции паров воды при 293К для соединения **5a**. (справа) Изотерма сорбции показана окрашенными кругами, десорбции – полыми

Для углекислого газа и оксида азота (I) изотерма имеет схожую ступенчатую форму, а между полученными изотермами сорбции и десорбции при 195 и 185К, соответственно, имеется значительный гистерезис. Площадь внутренней поверхности, рассчитанная по методу БЭТ из десорбционной кривой для углекислого газа при 195К составляет $590 \text{ м}^2/\text{г}$ [106]. При повышении температуры положение петли гистерезиса сдвигается в область более высоких давлений, и при 298К давление, необходимое для появления петли гистерезиса, не достигается (рис. 67).

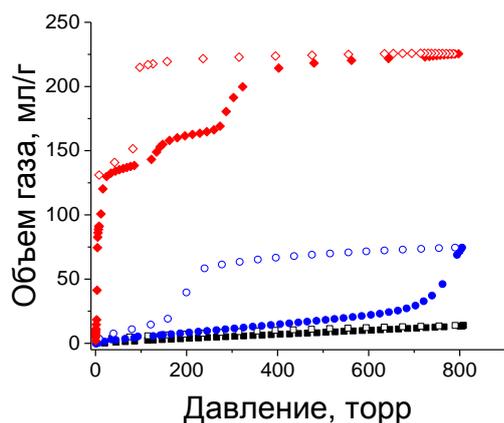


Рис. 67. Изотермы сорбции углекислого газа при 195 (красный), 273 (синий) и 298К (черный) для соединения 5а

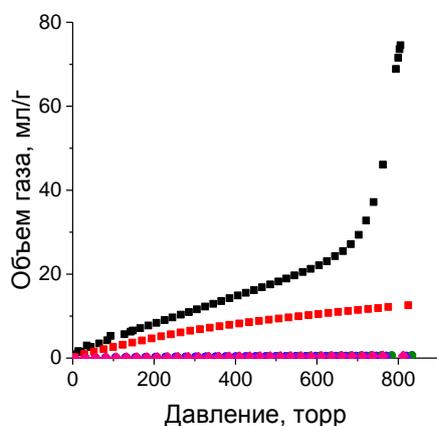


Рис. 68. Изотермы сорбции углекислого газа (черные и красные квадраты), метана (синие и зеленые круги) и азота (фиолетовые и розовые ромбы) при 273 и 298К, соответственно, для соединения 5а

Т а б л и ц а 4

Факторы селективности разделения бинарных газовых смесей соединения [Sc(Hpzc)(pzc)] (5a)

	CO ₂ /N ₂			CO ₂ /CH ₄		
	Отношение объемов ^a	Отношение K _H	IAST ^b	Отношение объемов ^a	Отношение K _H	IAST ^b
273К	188	404	403	84,5	114	116
298К	23,8	35,6	35,6	19,0	25,9	25,9

^a при давлении 750 торр

^b при соотношении газов в смеси 1:1, общее давление 1бар

Соединение [Sc(Hpzc)(pzc)] (5a) может быть использовано для селективной сорбции газов. Было показано, что активированный каркас может сорбировать углекислый газ и оксид азота (I), при этом соединение практически не сорбирует азот, водород и метан (рис. 66, 68). Константы селективности для смесей газов CO₂/N₂ и CO₂/CH₄, рассчитанные

тремя способами (как отношение объемов сорбированных газов при одном давлении, как отношение констант Генри и из расчетов по теории идеальной адсорбции растворов [107] представлены в табл. 4 и на рис. 69 и 70.

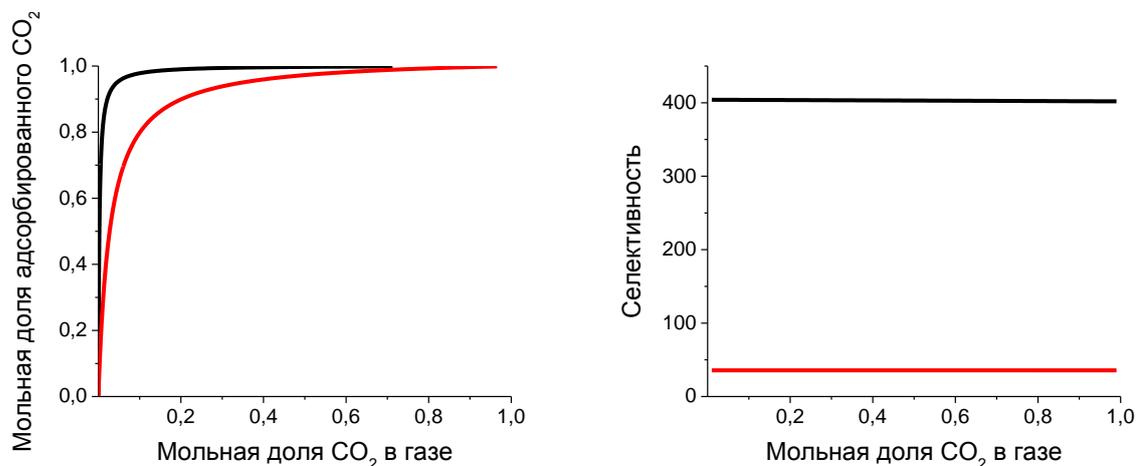


Рис. 69. Результаты расчетов по методу теории идеальной адсорбции растворов для соединения **5a** для смеси CO_2/N_2 при 273 (черная кривая) и 298К (красная кривая) при суммарном давлении газа 1 атм

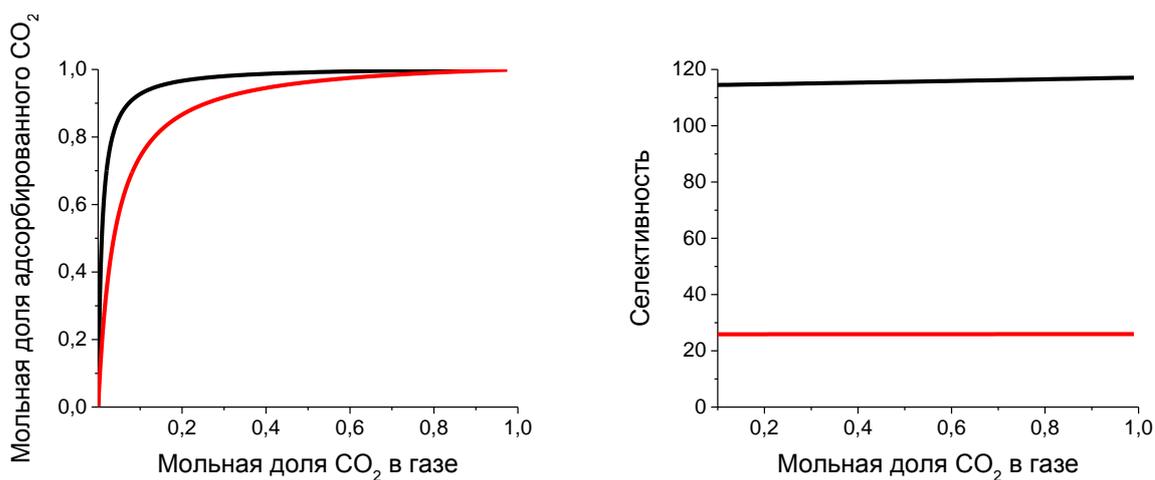


Рис. 70. Результаты расчетов по методу теории идеальной адсорбции растворов для соединения **5a** для смеси CO_2/CH_4 при 273 (черная кривая) и 298К (красная кривая) при суммарном давлении газа 1 атм

Рассчитанные константы селективности имеют высокие значения близкие к лучшим для обеих смесей газов, что позволяет рассматривать полученное соединений в качестве перспективного селективного сорбента для улавливания диоксида углерода из газовых смесей. Такая селективность по отношению к оксидам азота и углерода может быть связана с полярностью связей в молекулах оксидов углерода и азота и очень узким размеров пор. Полярные адсорбированные молекулы могут образовывать водородные связи с карбоксильными группами лиганда и более предпочтительно сорбироваться каркасом. Рассчитанные теплоты адсорбции при нулевом заполнении составили 42,3, 23,4 и 2,1 кДж/моль для CO_2 , N_2 и CH_4 , соответственно.

Таким образом, ряд полученных в ходе работы соединений на основе катионов скандия (III) демонстрирует высокую гидролитическую и термическую стабильность, что яв-

ляется достаточно редким свойством для МОКП. Полученные изотермы сорбции газов и рассчитанные для этих данных константы селективности демонстрируют высокий потенциал соединений с ультраузкими порами для избирательного улавливания углекислого газа из газовых смесей.

3.1.2. Синтез координационного полимера на основе магния(II) и 2,5-фурандикарбоновой кислоты

При взаимодействии гексагидрата нитрата магния и 2,5-фурандикарбоновой кислоты в смеси растворителей ДМФА и метанола в сольвотермальных условиях было получено соединение **6** состава $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Mg}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{fdc})_4]$. По данным РСА соединение кристаллизуется в моноклинной группе симметрии $P2_1/c$.

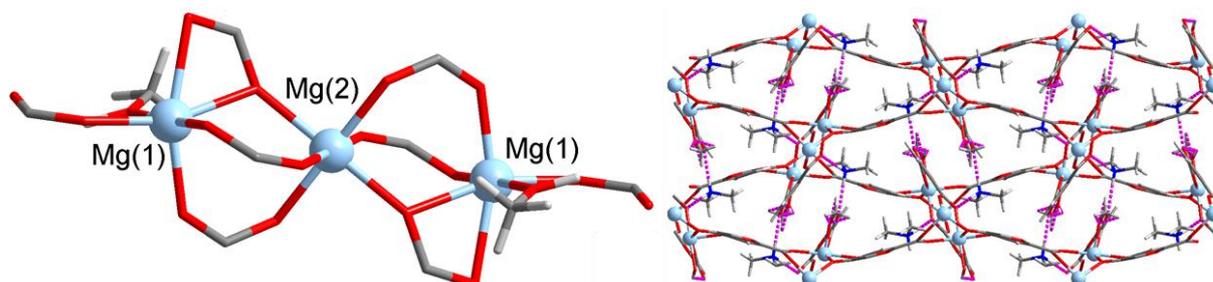


Рис. 71. Координационное окружение катионов Mg(II) в соединении **6**. (левый) Вид структуры, показывающий водородные взаимодействия между заряженным каркасом и гостевыми катионами диметиламмония в соединении **6** (розовые пунктирные линии). (правый) Атомы Mg показаны небесно-голубым; С, серый; О, красный, Н, белый

Независимая часть структуры состоит из 2 катионов Mg(II), 2 fdc^{2-} анионов, координированной молекулы метанола и гостевого катиона диметиламмония. Катион Mg(1) находится в сильно искаженном октаэдрическом окружении, состоящем из 6 атомов О, пять из которых принадлежат четырем различным fdc^{2-} анионам, а шестой является частью координированной молекулы метанола. Катион Mg(2) находится в слабо искаженном октаэдрическом окружении, состоящем из 6 атомов О карбоксилатных групп шести лигандов. Длины связей Mg(1)–O_{COO} лежат в диапазоне от 2.0119(11) до 2.2593(11) Å (среднее 2.0920 Å), длина связи Mg(1)–O_{CH₃OH} равна 2.0702(12) Å. Длины связей Mg(2)–O_{COO} равны 2.0175(9), 2.0962(9) и 2.1022(9) Å. Расстояние между двумя соседними катионами Mg(1) и Mg(2) равно 3.5247(5) Å. Каждый катион Mg(2) связывается с двумя катионами Mg(1) с помощью мостиковых карбоксилатных групп и мостиковых атомов О карбоксилатных групп лиганда и образуется трехъядерный вторичный строительный блок $\{\text{Mg}_3(\text{COO})_8^{\text{fdc}}\text{O}_2^{\text{CH}_3\text{OH}}\}$, представляющий собой восьмисвязный узел. Эти узлы связываются с помощью мостиковых лигандов в трехмерный заряженный каркас. В порах каркаса имеются гостевые катионы диметиламмония, которые связаны водородными связями с карбоксильными группами лигандов в каркасе (рис. 71). Катионы диметиламмония образуются в процессе синтеза при термическом разложении ДМФА. В структуре не остается свободного объема, доступного для растворителя. Фазовая чистота и кристалличность показана с помощью метода рентгеновской дифракции на порошках (рис. 72).

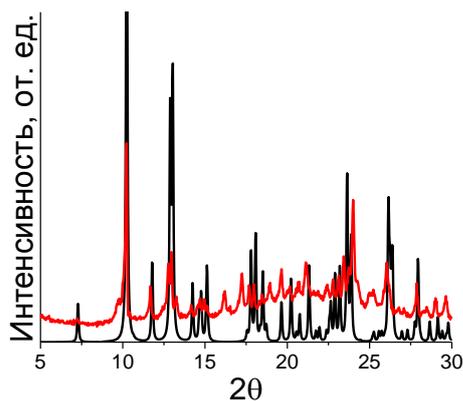


Рис. 72. Кривые рентгеновской дифракции на порошках для соединения **6**. Вычисленная для монокристаллических данных кривая показана черным цветом, кривая, полученная экспериментально – красным

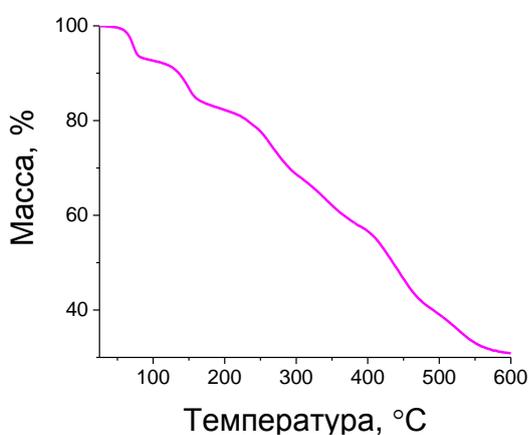


Рис. 73. ТГ кривая для соединений **6**

Исходя из данных ТГА, соединение **6** демонстрирует постепенную потерю массы при нагревании вследствие удаления слабо связанных молекул метанола и последующего разложения каркаса. Величина наблюдаемой потери массы на первой ступени составляет 8% и согласуется с рассчитанной величиной для 2 молекул метанола. Дальнейшая потеря массы связана с поэтапным разрушением каркаса (рис. 73).

3.1.3. Синтез и свойства координационных полимеров на основе 2,4-пиридиндикарбоновой кислоты

Желтые призматические кристаллы соединения $[\text{Mn}_3(\text{HpdC})_2(\text{pdC})_2] \cdot 4,8\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**) были получены при нагревании смеси тетрагидрата хлорида марганца(II) и 2,4-пиридиндикарбоновой кислоты в присутствии триэтиламина в слегка подкисленном концентрированной соляной кислотой ДМФА [108]. По данным РСА соединение кристаллизуется в ромбической группе симметрии $Pba2$. Независимая часть каркаса представлена двумя катионами $\text{Mn}(\text{II})$ и двумя pdC^{2-} анионами (рис. 74). Заряд ядра Mn^{2+} был подтвержден при изучении магнитных свойств соединения (см. ниже). Катионы $\text{Mn}(\text{II})$ находятся в искаженном октаэдрическом окружении. Катион $\text{Mn}(1)$ координирован 4 атомами O карбоксилатных групп и двумя атомами N гетероцикла 4 лигандов. Катион $\text{Mn}(2)$ коорди-

нирован 6 атомами О карбоксилатных групп 6 лигандов. Каждый катион Mn(2) связывается с двумя катионами Mn(1) с помощью мостиковых карбоксилатных групп и мостиковых атомов О карбоксилатных групп лиганда и образует трехъядерный вторичный строительный блок $\{Mn_3(COO)_6^{pd^c}N_6^{pd^c}\}$, представляющий собой шестисвязный узел. Эти узлы связываются с помощью Hpd^c/pdc^{2-} мостиковых лигандов в слои параллельно плоскости *ab*. Другой лиганд pdc^{2-} связывает слои в трехмерный каркас с топологией **pcu**. В структуре каркаса имеются извилистые трехмерные каналы размером $6 \times 3 \text{ \AA}$ (рис. 75). Рассчитанный объем доступный для растворителя составляет 49%. В свежеприготовленном соединении это пространство заполнено разупорядоченными гостевыми молекулами растворителя. Исходя из данных, элементного и термогравиметрического анализов, а также учитывая данные расчетов SQUEEZE [100], химический состав свежесинтезированного соединения описывается формулой $[Mn_3(Hpd^c)_2(pdc)_2] \cdot 4,8DMF \cdot H_2O$. Фазовая чистота и кристалличность показана с помощью метода рентгеновской дифракции на порошках (рис. 76).

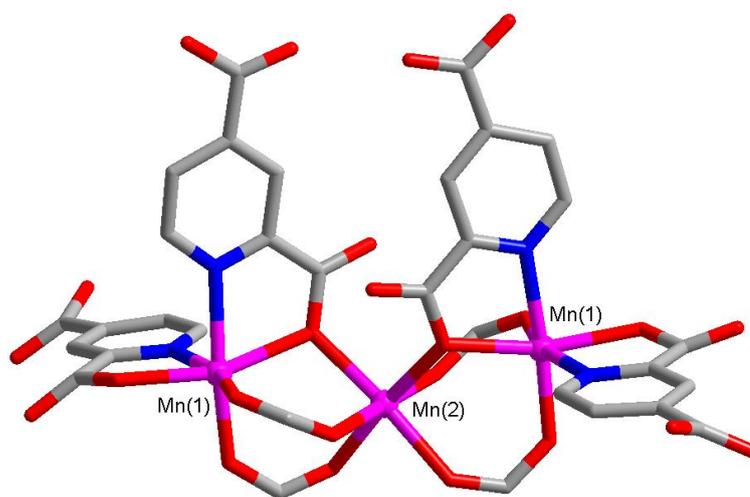


Рис. 74. Координационное окружение катионов Mn(II) в соединении 7. Атомы Mn показаны розовым; C, серый; O, красный. Атомы H лигандов не показаны

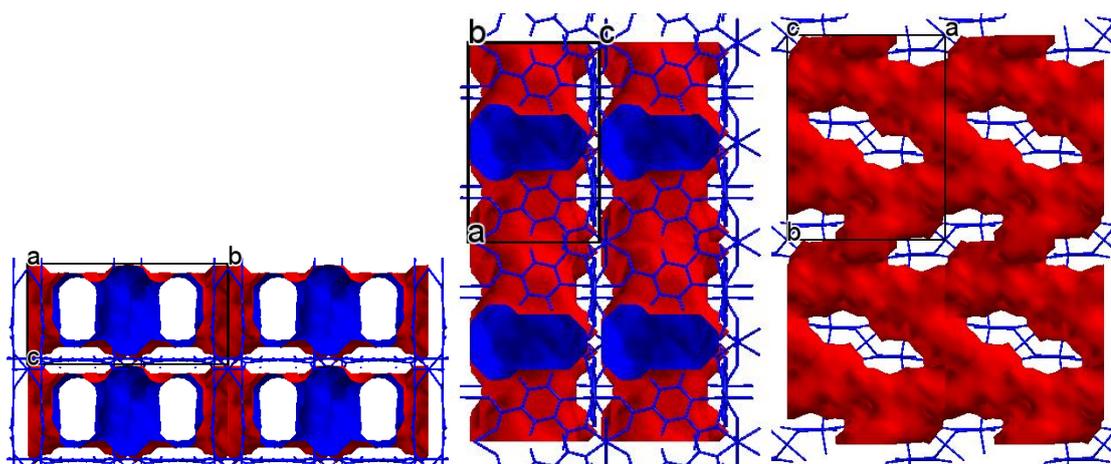


Рис. 75. Вид каналов соединения 7 вдоль осей *a*, *b* и *c*, соответственно. (слева направо) Каркас показан синим, внутренняя поверхность каналов показана синим, а внешняя красным

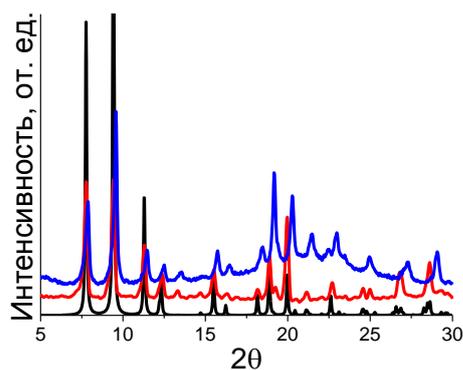


Рис. 76. Кривые рентгеновской дифракции на порошках для соединений **7** и **8**. Вычисленная для монокристалльных данных для соединения **7** кривая показана черным цветом, кривая, полученная экспериментально для соединения **7**, показана красным, для соединения **8** – синим

Бесцветные кристаллы $[\text{Mg}_3(\text{Hrpd})_2(\text{pdc})_2] \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**) были получены в аналогичных условиях, используя нитрат магния в качестве источника ионов металла. Экспериментальные кривые рентгеновской дифракции на порошках для соединения **8** совпадают с кривыми для соединения **7**, демонстрируя изоструктурность полученных соединений (рис. 76).

Интересно, что вместе со структурной схожестью соединения обладают очень похожим профилем термического разложения (рис. 77). По данным ТГА первая ступень, связанная с потерей массы, находящаяся в диапазоне до 320 и 300°C для соединения **7** и **8**, соответственно, соответствует потере гостевых молекул растворителя. Оба соединения демонстрируют одинаковую потерю массы около 30% по этой ступени, что соответствует рассчитанным из структурных данных значениям. За первой потерей массы следует плато до 400 и 460°C, соответственно, отвечающее диапазону стабильности этих соединений. Дальнейшее нагревание приводит к разложению обоих веществ.

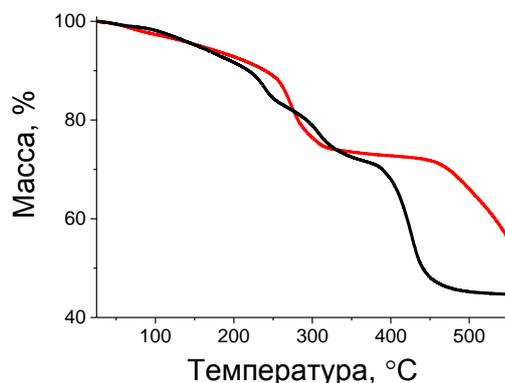


Рис. 77. ТГ кривые для соединений **7** (черная) и **8** (красная)

Несмотря на структурную схожесть соединений, они имеют различную электронную конфигурацию металлических центров, придающую этим соединениям различные свойства. Этот эффект может быть продемонстрирован с помощью люминесцентных спектров

(рис. 78). Спектр испускания соединения **7** содержит один широкий пик с максимумом на 580 нм, который может быть отнесен к переносу энергии с лиганда на металл. Спектр испускания соединения **8** содержит одну полосу переноса энергии с максимумом на 420 нм, которая отвечает внутрелигандному переносу заряда $\pi^*-\pi$. Таким образом, перенос заряда с лиганда на металл наблюдается только для соединения марганца так, как только катион Mn(II) имеет электроны на d-орбитали [109, 110], в то время как магний является s-элементом, для которых не характерны такие переходы.

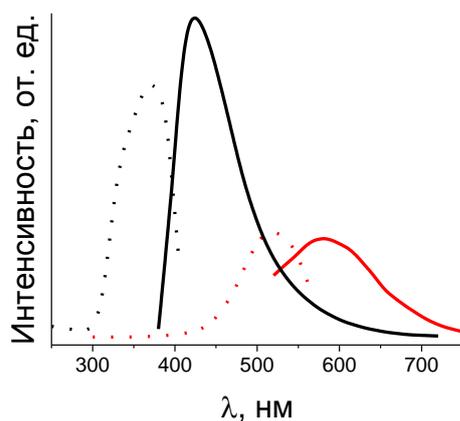


Рис. 78. Спектры люминесценции для соединений **7** и **8**. Спектры возбуждения показаны пунктирными линиями, спектры испускания сплошными. Для соединения **7** спектры показаны красным цветом, $\lambda_{ex} = 505$ нм. Для соединения **8** спектры показаны черным цветом, $\lambda_{ex} = 370$ нм

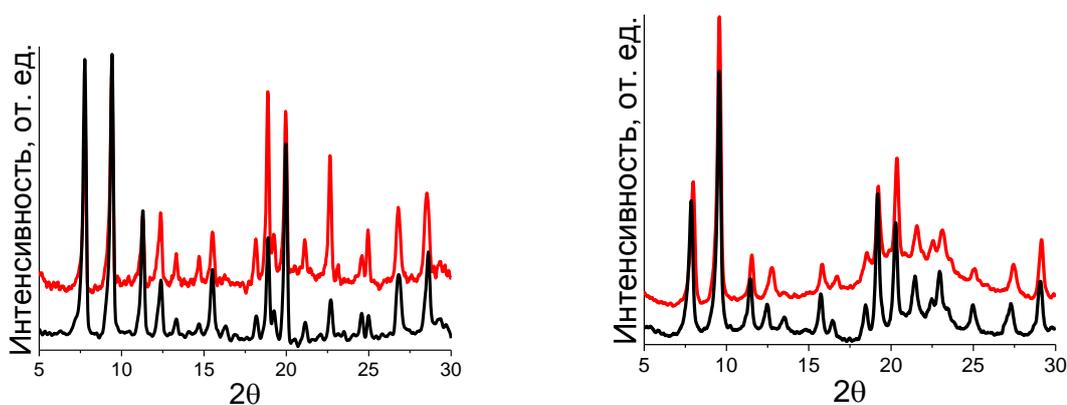


Рис. 79. Кривые рентгеновской дифракции на порошках для соединений **7a** (слева) и **8a** (справа) до и после сорбции. Экспериментальные кривые для свежесинтезированных соединений показаны черным цветом, кривые, полученные экспериментально для образцов после сорбции, показаны красным

Для удаления гостевых молекул растворителя из пор каркасов, свежесинтезированные кристаллические порошки вымачивали в ацетоне в течение нескольких дней с последующим выдерживанием под вакуумом при комнатной температуре, получив образцы активированных соединений $[\text{Mn}_3(\text{Hrpd})_2(\text{pdc})_2]$ (**7a**) и $[\text{Mg}_3(\text{Hrpd})_2(\text{pdc})_2]$ (**8a**). По данным рентгеновской дифракции на порошках, оба соединения сохранили свою кристаллическую структуру (рис. 79), а элементный анализ демонстрирует полное удаление гостевых

молекул из каркаса. Для определения текстурных характеристик и перманентной пористости полученных соединений были измерены изотермы сорбции N_2 при 77К.

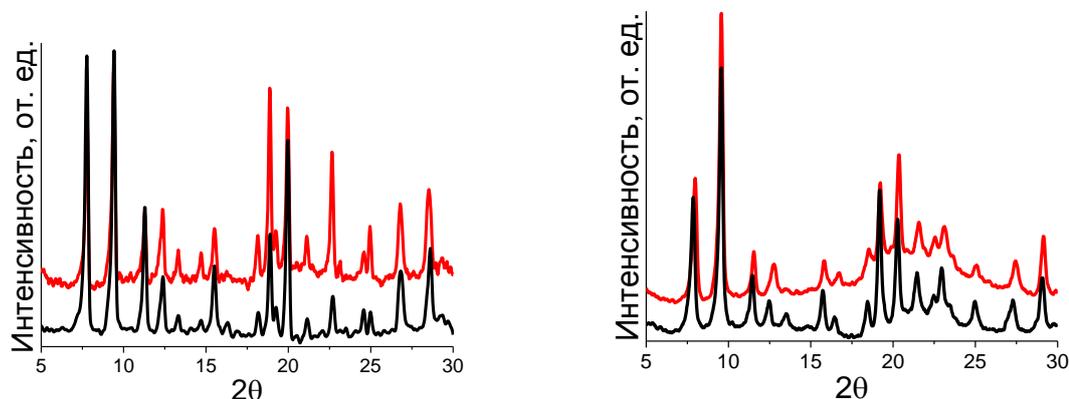


Рис. 79. Кривые рентгеновской дифракции на порошках для соединений **7a** (слева) и **8a** (справа) до и после сорбции. Экспериментальные кривые для свежесинтезированных соединений показаны черным цветом, кривые, полученные экспериментально для образцов после сорбции, показаны красным

Эксперименты демонстрируют крайне низкую величину адсорбированного газа даже при давлении в 1 атм. для обоих соединений. Максимальная зафиксированная величина адсорбированного газа составила 36,4 и 32,5 мл/г для соединений **7a** и **8a**, соответственно, демонстрируя отсутствие сорбции азота при 77К. Поэтому нами дополнительно были выполнены эксперименты по изучению сорбции углекислого газа при 195К, так как его кинетический диаметр меньше, чем у азота.

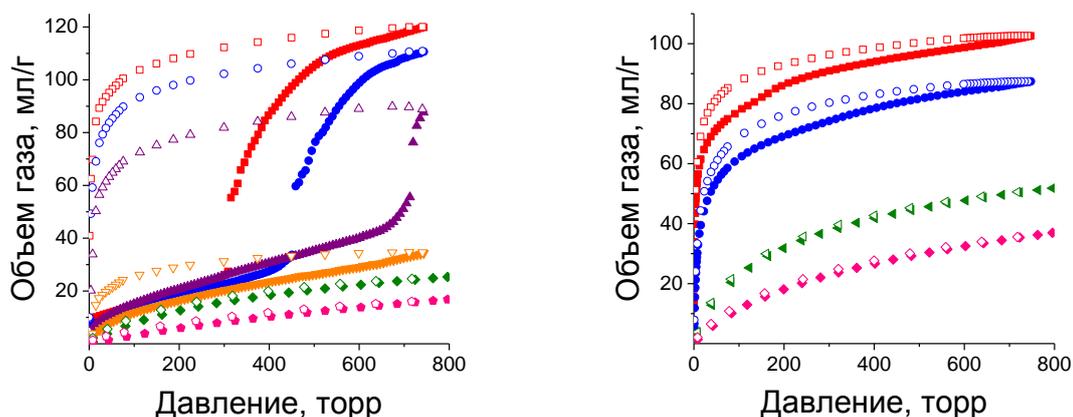


Рис. 80. Изотермы сорбции углекислого газа при различных температурах для соединений **7a** (слева) и **8a** (справа). Изотермы показаны разными цветами: 195К, красный, 205К, синий, 215К, фиолетовый, 235К, оранжевый, 273К, зеленый, 298К, розовый. Изотермы сорбции показаны закрашенными фигурами, изотермы десорбции – полыми

Оба соединения продемонстрировали гораздо более высокие значения объема сорбированного газа по отношению к углекислому газу при давлении 744 торр (рис. 80). Максимальная емкость сорбированного газа при 195К составила 119,9 мл/г для соединения **7** и 102,5 мл/г для соединения **8a**. Оба соединения показали сравнимые емкости сор-

бирова́нного углекислого газа, и можно было бы предположить, что оба соединения покажут одинаковый механизм и форму изотермы сорбции, однако экспериментальные кривые говорят об обратном.

В случае соединения **8a** изотерма сорбции углекислого газа при 195К имеет форму, соответствующую I типу, а между кривыми сорбции и десорбции наблюдается незначительный гистерезис. Значение площади внутренней поверхности, вычисленное по методу БЭТ [104], составило 383 м²/г. Другими словами, соединение **8a** демонстрирует обычное для микропористых каркасов поведение при сорбции газов.

При измерении изотерм сорбции для соединения **7a** мы ожидали увидеть схожий характер сорбции. Изотермы сорбции углекислого газа, измеренные при различных температурах, имеют ступенчатый характер с большой петлей гистерезиса между кривыми сорбции десорбции, что является нехарактерным для микропористых соединений (рис. 80). Изотерма сорбции углекислого газа при 195К состоит из двух ступенек. Первая ступенька находится в диапазоне низких давлений и характеризуется низкой емкостью сорбированного газа (26 мл/г углекислого газа при 301 торр). Дальнейшее увеличение давления приводит к резкому увеличению объема сорбированного газа, который достигает 119,9 мл/г при 744 торр. В тоже время насыщенный газом образец соединения **7** демонстрирует практически нулевую степень десорбции до момента, когда давление не станет 75 торр. При этом полное удаление сорбированного газа из пор каркаса происходит при очень низком давлении, что доказывает наличие сильных внутренних взаимодействий между молекулами адсорбированного газа и каркасом-«хозяином». Это взаимодействие можно объяснить наличием взаимодействующих магнитных квадрупольных моментов гостевых молекул и каркаса [111]. Значение площади внутренней поверхности, вычисленное по этим данным, составляет 520 м²/г. Важно отметить, что все изотермы являются полностью обратимыми и воспроизводимыми.

Для того чтобы численно охарактеризовать величину петли гистерезиса в соединении **7**, мы вычислили значение ширины гистерезиса (*HE*) по следующей формуле:

$$HE = \frac{S_{dec} - S_{adc}}{S_{adc}} \cdot 100\% = \frac{\int_p m_{dec}(p) dp - \int_p m_{adc}(p) dp}{\int_p m_{adc}(p) dp} \cdot 100\% , \text{ где } m_{dec}(p), m_{adc}(p) \text{ – функция}$$

емкости от давления для десорбционной и сорбционной кривой, соответственно, а S_{dec} , S_{adc} – площадь под графиком в координатах m - p .

Полученные значения ширины гистерезиса (*HE*) близки к рекордным значениям уже опубликованным для других соединений (табл. 5).

Данные по величине ширины гистерезиса (*HE*) сорбции CO₂ для ряда МОКП

Соединение	Температура, К	Диапазон давлений	<i>HE</i> , %	Ссылка
[Mn ₃ (H ₂ pdca) ₂ (pdca) ₂]	195 205 215 235		68 110 165 41	
[Cu ₂ (glu) ₂ (bpy)] [Cu ₂ (glu) ₂ (bpe)] [Cu ₂ (glu) ₂ (bpy ₂ h)]	298 298 298		13 21 3	112
[Zn ₂ (DB-bdc) ₂ (dabco)] [Zn ₂ (BPY-bdc) ₂ (dabco)]	195 195	0 – 1 бар 0 – 1 бар	173 70	113
BMOF-1-dcppy	196	0 – 800 мм р. ст.	94	114
[Zn(glu)(μ-bpe)]	196	0 – 1 атм	15	115
[(NiL) ₄ (cdta) ₂]	195	0 – 1 P/P ⁰	36	111
NOTT-202a	195 221	0 – 1 P/P ⁰	39 0	116
JLU-Liu4	195	0–760 торр	41	117
{[Co ₂ (ndc) ₂ (bpee) ₂](bpee)}	195	0 – 1 P/P ⁰	7	118
ITF-1	273	0 – 10 бар	42	119
YO-MOF	273	0 – 1 атм	61	120
[La(btbb)(H ₂ O)]	278	0 – 22 бар	37	121

Важно отметить, что в интервале давлений от нуля до одной атмосферы, увеличение температуры приводит к сдвигу петли гистерезиса в область более высоких давлений. Этот эффект приводит к немонотонному изменению величины ширины гистерезиса от температуры. Вначале значение ширины гистерезиса растет и достигает максимума 165 % при 215К, затем падает до 41 % при 235К. Полное отсутствие петли гистерезиса наблюдается при 273 и 298К. В целом, величина ширины гистерезиса монотонно уменьшается при увеличении давления, так как положение второй ступени сдвигается в область более высоких значений (как и в случае NOTT-202a). Сдвиг петли гистерезиса также влияет и на емкость материала. При 273 и 235К соединение **7a** сорбирует 25,3 и 34,3 мл/г углекислого газа, соответственно. Емкость сорбированного газа падет настолько сильно, что при 298К необходимо давление выше одной атмосферы, чтобы достигнуть второй ступени на изотерме сорбции. Величина ширины петли гистерезиса полученного материала сравнима с соединением [Zn₂(DB-bdc)₂(dabco)], которое обладает рекордным значением ширины петли гистерезиса. Присутствие петли гистерезиса между кривыми сорбции и десорбции может обозначать либо наличие фазового перехода в соединении при сорбции углекислого газа, либо наличие «эффекта просеивания». Для выяснения причин такого сорбционного поведения нами совместно с проф. М. Шродером (Университет Манчестера) была изучена сорбция углекислого газа с помощью *in situ* рентгеновской дифракции на порошках в атмосфере углекислого газа при температуре 195К (рис. 81). Диаграммы рентгеновской дифракции на порошках были получены для нескольких различных давлений углекислого газа: 0, 250, 500, 1000, и затем снова 500 и 0 мбар. Отсутствие каких-либо изменений в

кривых рентгеновской дифракции говорит об отсутствии фазового перехода в каркасе при сорбции углекислого газа.

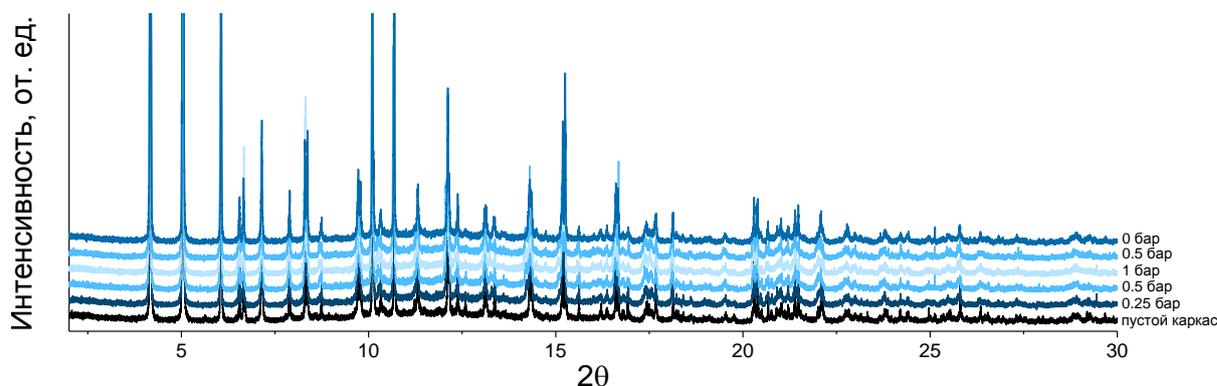


Рис. 81. Кривые рентгеновской дифракции на порошках для соединения **7a** при различных значениях давления углекислого газа

Таким образом, мы наблюдаем абсолютно различный механизм сорбции для изоструктурных соединений **7a** и **8a**, который не может объясняться фазовым переходом или эффектом «дыхания». Различие в электронной структуре соединений также не может напрямую объяснить различие в сорбционных свойствах изоструктурных соединений. Наш результат контрастирует с другим известным литературным примером, где пара изоструктурных соединений $[\text{Mn}(\text{HCOO})_2]$ и $[\text{Mg}(\text{HCOO})_2]$ [122, 123], имеющих идентичное строение, демонстрирует схожие сорбционные свойства.

Модель электростатических взаимодействий «гость»-«хозяин» между молекулами углекислого газа и каркасом не объясняет наличие широкой петли гистерезиса между кривыми сорбции и десорбции в соединении **7a** и отсутствие таковой на изотерме сорбции соединения **8a**. Для того чтобы понять в деталях механизм сорбционного процесса обоих каркасов, совместно с проф. Р. В. Белослудовым (Университет Тохоку) были выполнены расчеты по методу теории функционала плотности для сорбции молекул углекислого газа соединениями **7a** и **8a**. Для обоих соединений рассчитывалась общая энергия системы и положение молекул углекислого газа в каркасе при постепенном заполнении каркаса молекулами газа от одной молекулы до 5 молекул CO_2 . Расчеты показывают наличие адсорбированных молекул газа в адсорбционных сайтах I-IV (рис. 82). Интересно, что центры I-IV являются общими для обоих соединений, однако порядок заполнения этих центров сильно отличается. В соединении **8a** первые 4 молекулы адсорбированного газа (на формульную единицу) укладываются в цепочку, занимая соответствующие центры с I по IV. Пятая молекула газа находится в V центре, находящемся около атома N лиганда. Цепочечная структура, формирующая в соединении **7a**, имеет другой механизм формирования. Первым заполняется V центр. Добавление дополнительной молекулы газа в каркас приводит к перераспределению гостевых молекул газа. Они занимают I и VI адсорбционные центры. Последующие молекулы газа начинают формировать цепочку, схожую по форме с цепочкой в соединении **8a**. Эта уникальная цепочечная суперструктура гостевых молекул газа стабилизируется с помощью взаимодействиями между гостями.

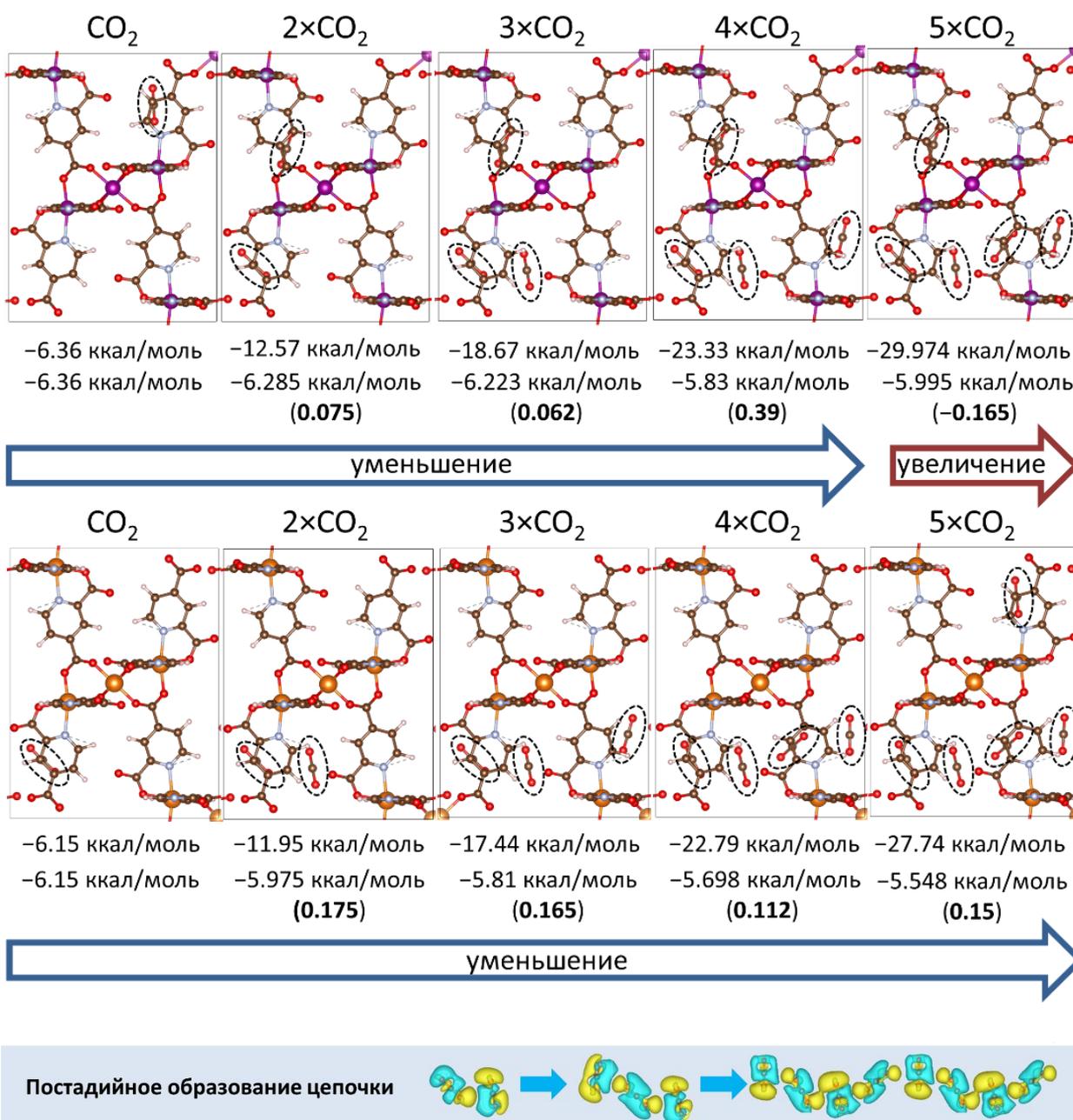


Рис. 82. Схема расположения адсорбционных сайтов и суммарная энергия для соединений **7a** (сверху) и **8a** (снизу). Верхняя строка значений под каждой серией картинок показывает суммарную энергию системы, средняя строчка – величину энергии в пересчете на одну молекулу адсорбированного газа, нижняя строчка отражает разницу в величине энергии с предыдущим состоянием

Важно отметить, что соединения демонстрируют различную термодинамику процесса образования цепочек. Образование цепочечной суперструктуры гостевых молекул в соединении **8a** приводит к существенному выигрышу в энергии, при этом энергия взаимодействия каркас-«гость» в соединении **8a** постепенно уменьшается при заполнении каркаса молекулами гостя. Таким образом, молекулы гостей в каркасе **8a** образуют цепочечную структуру, в то время как выигрыш в энергии для соединения **7a** приходится на конкретную адсорбированную молекулу газа. Этот выигрыш в энергии при образовании цепочечной суперструктуры приходится на резкий рост величины сорбированного газа на изотерме сорбции для соединения **7a**.

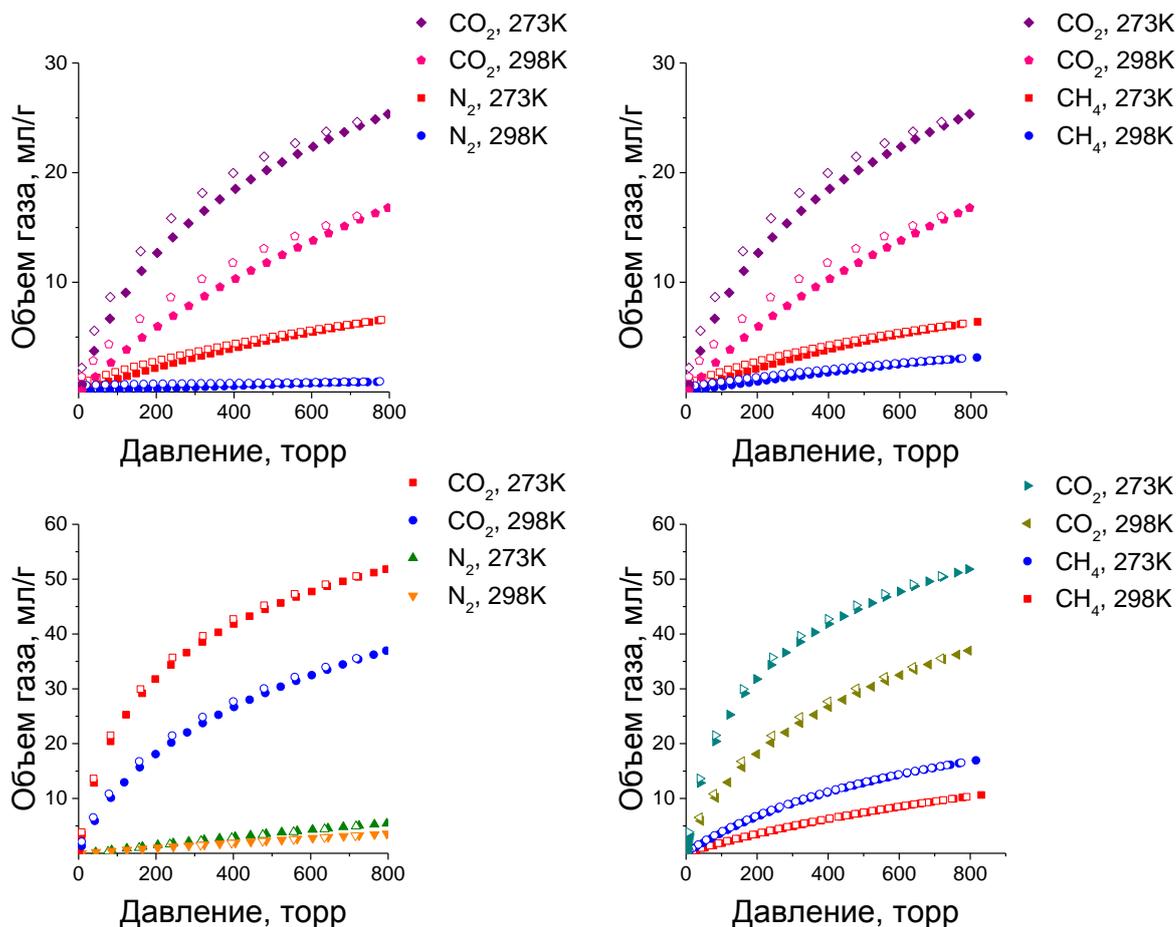


Рис. 83. Изотермы сорбции углекислого газа, метана и азота при различных температурах для соединений **7a** (сверху) и **8a** (снизу). Изотермы сорбции показаны закрашенными фигурами, изотермы десорбции – полыми

Т а б л и ц а 6

Факторы селективности разделения бинарных газовых смесей для соединений **7a и **8a****

№ п/п		CO ₂ /N ₂			CO ₂ /CH ₄		
		Отношение объемов ^a	Отношение K _H	IAST ^b	Отношение объемов ^a	Отношение K _H	IAST ^b
7a	273K	3,9	4,6	2,8	4,1	7,6	2,8
	298K	17,7	18,9	4,5	5,4	7,4	2,5
8a	273K	9,8	49,8	23,5	3,1	8,0	8,7
	298K	10,6	30,5	19,0	3,6	7,2	9,0

^a при давлении 750 торр

^b при соотношении газов в смеси 1:1, общее давление 1бар

Изотермы сорбции метана и азот были получены при 273K и 298K. Оба соединения имеют достаточно низкие значения объема адсорбированного газа при комнатной температуре, объем адсорбированного азота не превышает 7 мл/г при 1 атм (рис. 83). Коэффициенты селективности, рассчитанные тремя способами (как отношение объемов сорбиро-

ванных газов при одном давлении, как отношение констант Генри и из расчетов по теории идеальной адсорбции растворов) представлены в табл. 6 и на рис.84.

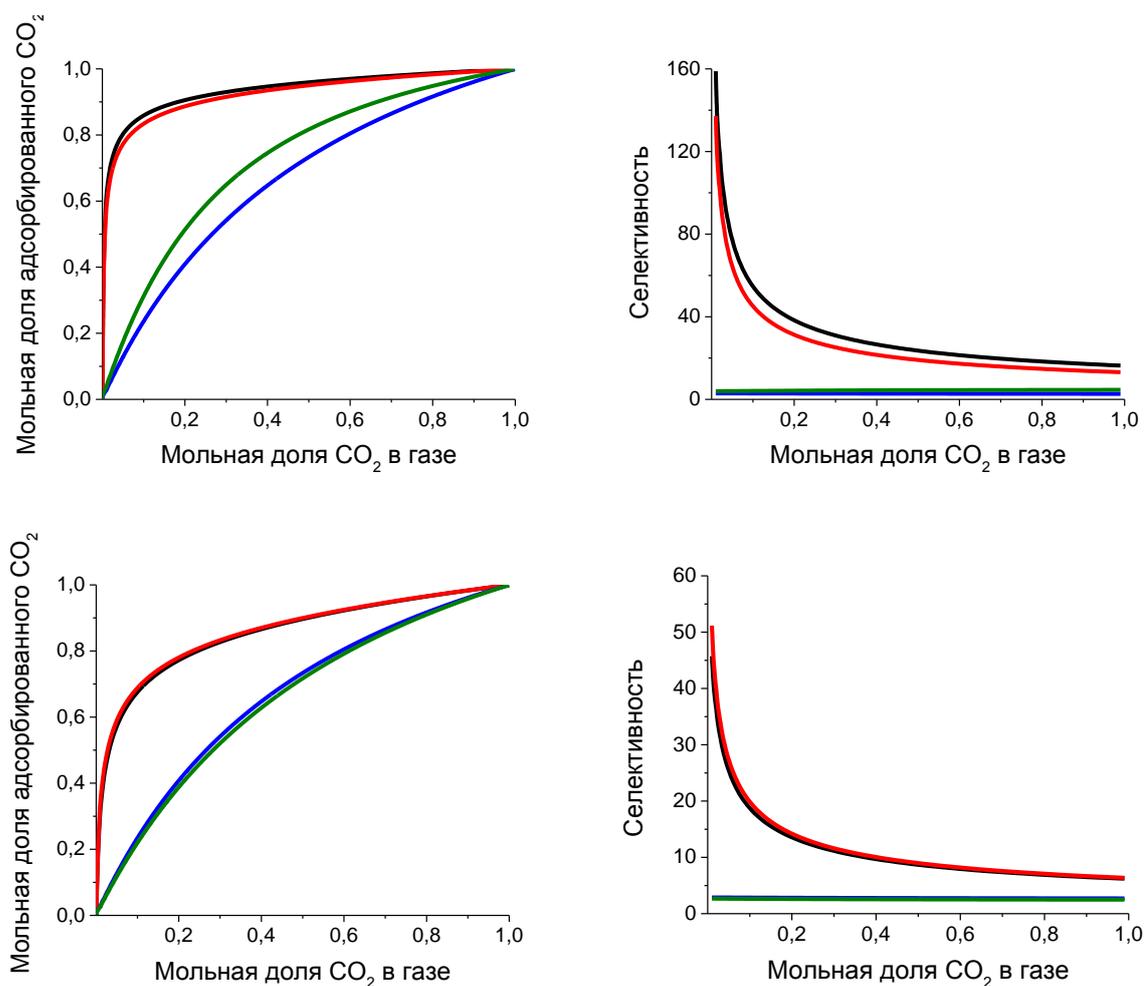


Рис. 84. Результаты расчетов по методу теории идеальной адсорбции растворов для соединений **7a** и **8a** для смеси CO₂/N₂ (сверху) и CO₂/CH₄ (снизу) при суммарном давлении газа 1 атм. Кривая зависимости селективности для соединения **7a** при 273К показана синим, при 298К – зеленым. Кривая зависимости селективности для соединения **8a** при 273К показана черным, при 298К – красным

Интересно отметить, что коэффициенты селективности для смеси CO₂/N₂ растут с ростом температуры в случае соединения **7a**, что является необычными для МОКП материалов. Ранее такой эффект наблюдался при расчетах для соединения, содержащего гетероциклические атомы азота для газовой смеси C₂H₂/CO₂ [124]. Этот эффект может говорить о том, что даже при относительно высокой температуре «гость» - «гость» взаимодействия адсорбированных молекул газа все еще оказывают сильное влияние на механизм сорбции вместе со взаимодействиями «гость»-«хозяин». В соединении **8a** процесс сорбции больше зависит от взаимодействий «гость»-«хозяин», особенно от взаимодействия атома азота лиганда и гостевой молекулы газа, что приводит к понижению факторов селективности при повышении температуры. Молекулы N₂ слабо взаимодействуют с обоими каркасами и друг с другом, поэтому селективность зависит в большей степени от энергий взаимодействия углекислого газа с каркасом. Расчёты по методу идеальной адсорбции растворов показали (рис. 84), что для соединения **8a** коэффициенты селективности имеют особенно высокие значения для смесей, содержащих низкие концентрации углекислого

газа (менее 20%), что хорошо согласуется с реальными процентными содержаниями углекислого газа в выхлопных газах. Типичные значения процентного содержания углекислого газа в автомобильных и промышленных выбросах находятся в диапазоне между 10 и 20 %. При таких концентрациях реально достичь высокого (до 90 %) извлечения газа в твердую фазу и за один цикл сорбции-десорбции. Как и ожидалось, соединение **7a** в целом имеет немного более низкие значения коэффициентов селективности по сравнению с соединением **8a**.

Смесь метана и углекислого газа является другой промышленно важной газовой смесью, и может быть использована в качестве модели природного газа, загрязненного углекислым газом. Оба соединения имеют неплохие коэффициенты селективности, достигающие 8,0 при 273К для соединения **8a** (табл. 6). Расчеты по всем трем методам в целом демонстрируют сохранение коэффициентов селективности. Согласно расчетам по теории идеальной адсорбции газов (рис. 84), используя соединение **8a**, можно извлечь до 80 % углекислого газа из смеси, содержащей всего 20 % этого газа. Стоит отметить, что количество сорбированного углекислого газа слабо зависит от температуры. Рассчитанные значения теплоты адсорбции молекул газа при нулевом заполнении чуть больше для соединения **7a** и составляют 26,0 и 24,5 кДж/моль для CO_2 и 25,3 и 21,8 кДж/моль для CH_4 для соединений **7a** и **8a**, соответственно.

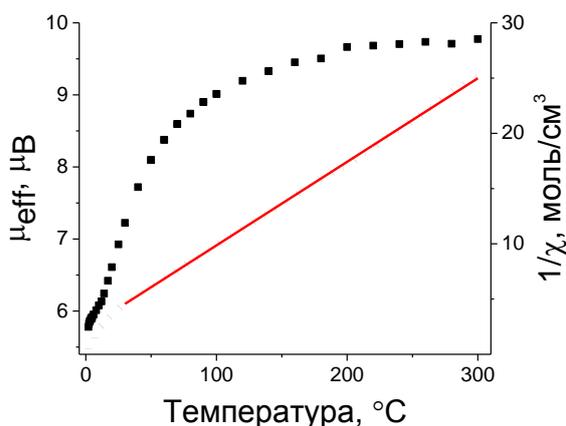


Рис. 85. График зависимости эффективного магнитного момента и $1/\chi$ от температуры для соединения **7**. Красная линия показывает кривую аппроксимации

Магнитные свойства каркаса **7** можно использовать как альтернативный путь отслеживания природы сорбции газа каркасами. Измерение магнитной восприимчивости соединения **7** при различных температурах от 2 до 300К, выполненное к.х.н. А. Богомяковым (МТЦ, Новосибирск), показало, что величина эффективного магнитного момента μ_{eff} при 300К составляет 9.77 μ_B , что немного ниже чисто спинового значения 10,24 μ_B , вычисленного для трех изолированных парамагнитных высокоспиновых ионов Mn(II) ($S = 5/2$) (рис. 85). При понижении температуры, величина эффективного магнитного момента постепенно снижается, достигая 5,78 μ_B при 2К, что хорошо согласуется с величиной 5,92 μ_B для одного парамагнитного иона Mn(II) ($S = 5/2$). Снижение величины эффективного магнитного момента в соединении **7** может быть связано с наличием взаимодействий антиферромагнитного характера между катионами марганца в трехъядерном вторичном строитель-

ном блоке. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры выше 30К изменяется по закону Кюри-Вейса $\chi = C/(T - \theta)$ и может быть аппроксимирована прямой в координатах χ^{-1} от T . Такая аппроксимация позволяет вычислить значение констант Кюри $C = 13,22 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ и Вейса $\theta = -30,32 \text{ К}$, значения которых немного выше, чем ранее опубликованные данные для соединений схожего состава [125–127].

Соединение **8** не является магнитоактивным, однако изоструктурность соединений **7** и **8** позволяет частично заменить магниевые центры на марганцевые и сделать из диамагнитного соединения **8** магнитоактивный образец соединения **8m** $[\text{Mn}_x\text{Mg}_{3-x}(\text{Hrpd})_2(\text{pdc})_2]$, с очень низкой концентрацией магнитных центров Mn(II) в соединении ($\approx 1:1000$ атом. %). Такая низкая магнитная активность получаемого образца позволяет изучать сорбцию углекислого газа в низко магнитоактивном соединении $[\text{Mn}_x\text{Mg}_{3-x}(\text{Hrpd})_2(\text{pdc})_2]$, используя ЭПР. Данный метод чувствителен к геометрическому окружению парамагнитных центров, поэтому какие-либо изменения в координационном окружении центров Mn(II) при сорбции углекислого газа должны найти отражение в форме спектральных линий ЭПР спектров. Эксперименты по ЭПР-исследованию образца $[\text{Mn}_x\text{Mg}_{3-x}(\text{Hrpd})_2(\text{pdc})_2]$ выполнены в МТЦ СО РАН д.ф.-м.н. М. В. Фединым и к.ф.-м.н. А. М. Шевелевой. ЭПР спектр активированного магнитоактивного соединения $[\text{Mn}_x\text{Mg}_{3-x}(\text{Hrpd})_2(\text{pdc})_2]$ содержит 6 линий (рис. 86). Включение одной молекулы углекислого газа приводит к небольшим изменениям в форме пиков. Уширение пиков говорит об изменении в константах сверхтонких взаимодействий атомов марганца или азота. Стоит отметить, что расчеты по методу теории функционала плотности также показывают наличие взаимодействий гостевых молекул углекислого газа в адсорбционных центрах около атома азота лиганда.

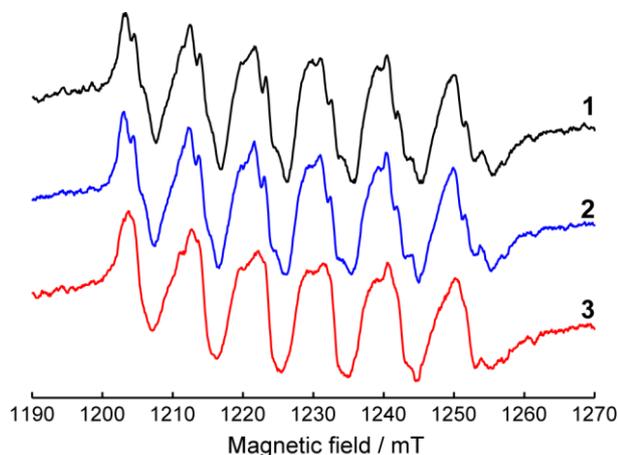


Рис. 86. ЭПР спектр для соединения **8m** при разных значениях давления углекислого газа от 0 до 300 мм

Из-за наличия квадрупольного момента молекулы углекислого газа могут эффективно взаимодействовать с атомами азота в рассчитанных адсорбционных центрах. Газы с меньшим квадрупольным моментом должны хуже взаимодействовать с каркасом «хозяина». В результате оба соединения показывают значительную селективность сорбции по отношению к углекислому газу по сравнению с азотом и метаном (рис. 86), что подтверждают данные сорбционных измерений.

В заключении, два новых изоструктурных соединения **7a** и **8a** демонстрируют значительную селективность сорбции по отношению к углекислому газу. Соединение **7a** имеет ступенчатую форму изотерм адсорбции и большую петлю гистерезиса между кривыми сорбции и десорбции. Интерпретация экспериментальных данных и теоретических расчетов объясняет возникающие эффекты большим вкладом «гость» - «гость» взаимодействий в образование цепочечных суперструктур из гостевых молекул углекислового газа и объясняет наличие широкой петли гистерезиса.

3.2. Синтез пористых координационных полимеров на основе двух типов лигандов

3.2.1. Структурообразующая роль гетероциклических соединений в синтезе МОКП на основе кадмия(II)

Для синтеза координационных полимеров $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpdc})(\text{im})_2]$ (**9**) и $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{Cd}_6(\text{DMF})(\text{bpdc})_8] \cdot 10\text{DMF}$ (**10**) в качестве источника ионов кадмия использовали тетрагидрат нитрата кадмия(II), который вводили во взаимодействие с 4,4'-бифенилдикарбоновой кислотой (H_2bpdc) в присутствии либо имидазола (*im*, синтез **9**), либо бензимидазола (синтез **10**) при нагревании в смеси ДМФА и метанола [128]. Строение полученных прозрачных призматических кристаллов было установлено методом рентгеноструктурного анализа.

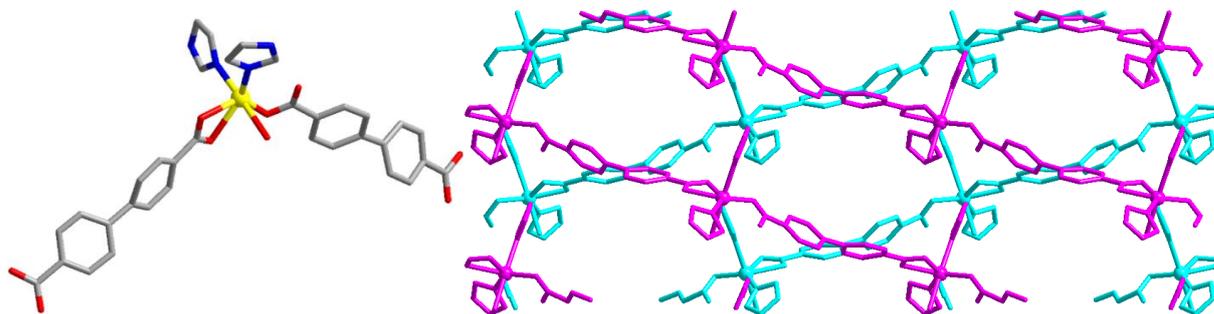


Рис. 87. Координационное окружение катионов Cd(II) в соединении **9**. Атомы Cd показаны желтым; С, серый; О, красный, N, синий. (слева) Упаковка полимерных цепей в структуре **9**. (справа) Цепи соседних слоев показаны разными цветами цвета. Атомы H не показаны

По данным РСА независимая часть структуры **9** содержит катион Cd(II), две молекулы имидазола, молекулу воды и фрагмент 4,4'-бифенилдикарбоксилат-аниона. Координационное окружение Cd(II) состоит из двух атомов N имидазольных циклов, атома O молекулы воды и трех атомов O карбоксильных групп лиганда bpdc^{2-} (рис. 87). Расстояния между катионами Cd(II) и кислородами карбоксильных групп лиганда Cd–O_{COO} составляют 2,337(10), 2,492(10) и 2,264(10) Å, расстояние Cd–O_{нон} составляет 2,450(14) Å, расстояния Cd–N составляют 2,284(13) и 2,250(10) Å. Координационный полиэдр представляет собой искаженный октаэдр. Бифенилдикарбоксилат-анион выступает в качестве мостикового лиганда, координируясь к двум катионам кадмия. В свою очередь каждый катион Cd(II) связан с двумя bpdc^{2-} , формируя при этом зигзагообразную полимерную цепь. Полимерные цепи укладываются в слои, параллельные плоскости *ac*, образуя двухслойную упаковку. Полимерные цепи внутри слоя параллельны, цепи из соседних слоев образуют

скрещенные прямые с углом $\sim 40^\circ$ (рис. 87). Полимерные цепи связываются друг с другом посредством ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Независимая часть структуры **10** содержит 6 катионов Cd(II), 8 4,4'-бифенилдикарбоксилат-анионов, одну координированную и одну сольватную молекулу ДМФА, а также катион диметиламмония. В структуре имеются два типа трехъядерных вторичных строительных блоков, отличающихся по строению (рис. 88). Первый трехъядерный вторичный строительный блок состоит из катионов кадмия Cd(1), Cd(2) и Cd(3), связанных попарно с помощью шести мостиковых карбоксильных групп bpdc^{2-} , и одной координированной молекулы ДМФА. Катион кадмия Cd(1) находится в координационном окружении из 7 атомов O (6 от bpdc^{2-} , 1 от DMF). Катион кадмия Cd(2) находится в искаженном октаэдрическом окружении из 6 атомов O шести различных карбоксильных групп. Катион кадмия Cd(3) находится в координационном окружении из 5 карбоксильных атомов O, принадлежащих четырем различным bpdc^{2-} . Расстояния Cd(1)—O_{COO} лежат в диапазоне 2,274(5)–2,554(5) Å, расстояние между Cd(1)—O_{DMF} – 2,380(4) Å. Расстояния Cd(2)—O_{COO} составляют 2,226(4)–2,346(4) Å, а Cd(3)—O_{COO} – 2,230(4)–2,54(2) Å.

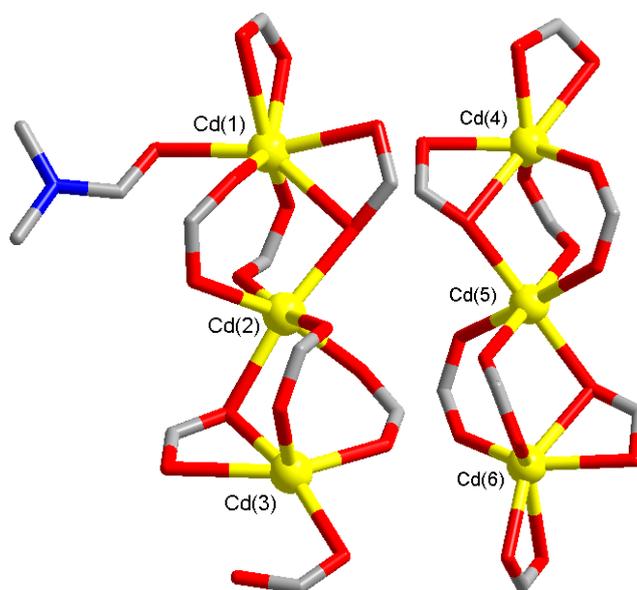


Рис. 88. Координационное окружение катионов Cd(II) в соединении **10**. Атомы Cd показаны желтым; C, серый; O, красный, N, синий. Атомы H не показаны

Второй трехъядерный вторичный строительный блок состоит из катионов кадмия Cd(4), Cd(5) и Cd(6), связанных попарно с помощью шести мостиковых карбоксильных групп лигандов bpdc^{2-} . Катионы кадмия Cd(4) и Cd(6) находятся в координационном окружении из 6 атомов O четырех различных карбоксильных групп. Катион кадмия Cd(5) находится в искаженном октаэдрическом окружении из 6 атомов O шести различных карбоксильных групп. Расстояния Cd(4)—O_{COO} составляют 2,187(4)–2,460(5) Å, длины связей Cd(5)—O_{COO} и Cd(6)—O_{COO} составляют 2,204(4)–2,345(5) Å и 2,146(5)–2,512(5) Å соответственно. Расстояния Cd...Cd в трехъядерных фрагментах лежат в диапазоне 3,5570(6)–3,5915(6) Å (ср. 3,580(15) Å). Трехъядерные строительные блоки схожего строения были описаны для цепочечного координационного полимера на основе кадмия(II) и двух типов лигандов: $[\text{Cd}_{1,5}(\text{L})_3(\text{bpp})]$ (L = 3,5-дийодбензойная кислота, bpp = 1,3-бис(4-

пиридил)пропан), где формирование вторичного строительного блока происходило за счет связывания мостиковыми карбоксильными группами кислоты, а связывание полученных блоков в цепочки происходило за счет 1,3-бис(4-пиридил)пропана [129]. Подобный блок наблюдался также для слоистого координационного полимера $[Cd_{1,5}(pmmid)(tbba)_3]$ ($pmmid = 1-(4\text{-пиридилметил})\text{-}2\text{-метилимидазол}$, $tbba = 4\text{-трет-бутилбензойная кислота}$) [130].

Слои из шестисвязных трехъядерных блоков связываются друг с другом посредством мостиковых лигандов $bpdc^{2-}$, образуя анионный металл-органический каркас с восьмисвязной топологией **hex**. Интересно отметить, что среди многообразия структурных типов и топологий МОКП наиболее распространены четырехсвязные сетки такие, как **dia**, **nbo**, **pts**, а также **pcu**, являющаяся 6-связной сеткой [131]. МОКП на основе пяти- и восьмисвязных сеток, такие как **hex**, сравнительно редки [132, 133].

МОКП, построенные на основе двух типов трехъядерных блоков, образуют дважды взаимопроросшую упаковку (рис. 89). В структуре присутствуют каналы размером $4 \times 6 \text{ \AA}$, заполненные гостевыми молекулами ДМФА и катионами диметиламмония, образующимися при гидролизе ДМФА в условиях сольвотермального синтеза. Несмотря на наличие свободного объема в структуре (47 %), соединение не имеет сорбционных свойств, присущих пористым соединениям и теряет кристалличность при попытках удалить гостевые молекулы (прямое нагревание, замена растворителя на более летучий с последующим нагреванием). Структура схожего строения была получена с использованием 1,3-бис(4-пиридил)пропана в качестве лиганда, связывающего слои [134].

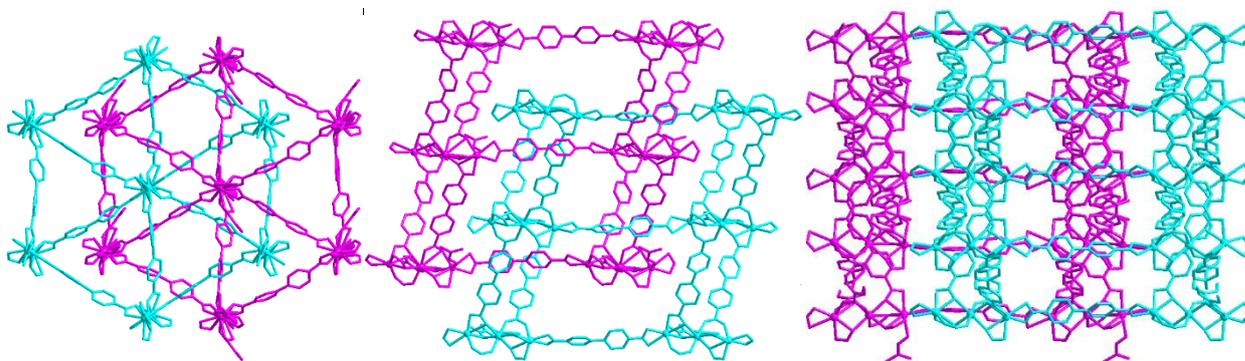


Рис. 89. Упаковка вдоль осей *a*, *b* и *c* (слева направо) в структуре соединения **10**. Независимые подрешётки показаны разными цветами. Атомы H не показаны

Таким образом, имидазол и его производные играют важную структурообразующую роль в системе нитрат кадмия(II) – 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота. Варьируя гетероциклический агент в реакции (имидазол, либо бензимидазол) при сохранении остальных реакционных условий (стехиометрического соотношения $Cd^{2+}:H_2bpdc$, растворителя и температуры реакции) мы выделили координационные полимеры, обладающие совершенно непохожими структурами. В соединении **9** нейтральные молекулы имидазола координированы к атомам металла, наряду с фрагментами дикарбоксилата, а само соединение представляет собой цепочечный МОКП. Интересно отметить, что металлический центр представлен здесь индивидуальным катионом Cd^{2+} , в то время как в случае соединения **10** в структуре присутствуют трехъядерные вторичные строительные блоки. В тоже время

бензимидазол, использованный для синтеза **10**, не содержится в структуре продукта. Бензимидазол в синтезе играет роль темплата при построении трехмерной структуры. При проведении синтеза без добавления бензимидазола в реакционную смесь образуются известные бифенилдикарбоксилаты кадмия [135, 136]. По-видимому, определенную роль играют стерические факторы молекулы темплата, поскольку бензимидазол представляет собой более объемную молекулу, чем незамещенный имидазол.

Фазовая чистота образцов соединений **9** и **10** подтверждена методом рентгеновской дифракции на порошках. Экспериментальные дифрактограммы соединений **9** и **10** хорошо согласуются с рассчитанными из данных РСА (рис. 90).

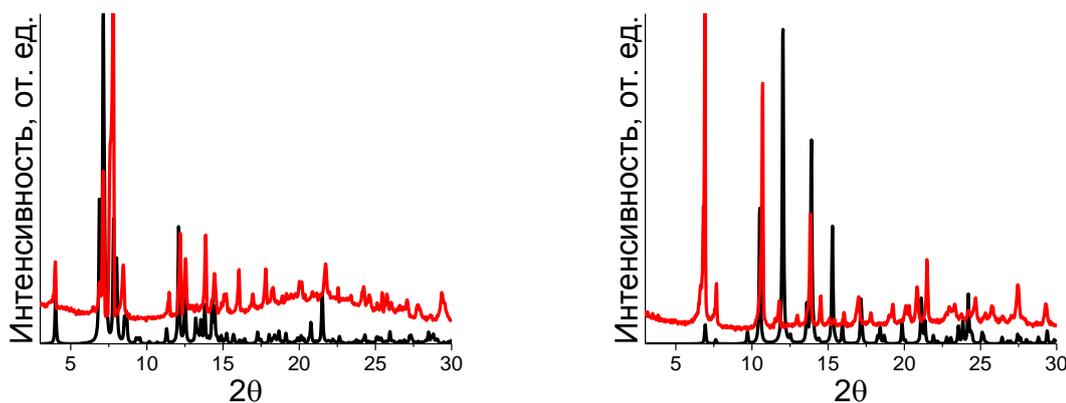


Рис. 90. Сравнение экспериментальной (красный) и вычисленной (черный) порошковых дифрактограмм для соединения **9** (слева) и для соединения **10** (справа)

По данным ИК-спектроскопии валентные колебания связи С—N имидазолильного кольца соединения **9** проявляются при 1073 см^{-1} . В спектре соединения **10** присутствует полосы, отвечающие валентным и деформационным колебаниям метильных групп ДМФА при 2810 см^{-1} и при 1467 см^{-1} , соответственно, а также колебания, отвечающие колебаниям двойной связи С=О при 1656 см^{-1} . В спектрах обоих соединений присутствуют полосы, отвечающие валентным колебаниям связей С—Н при 3074 см^{-1} для соединения **9** и при 3060 см^{-1} для соединения **10**. Колебания, отвечающие колебаниям С=О связей карбоксильных групп, находятся при 1396 и 1538 см^{-1} для соединения **9**, и при 1393 и при 1606 см^{-1} для соединения **10**.

По данным ТГА соединение **9** термически стабильно до 300°C , при дальнейшем нагревании наблюдается двухстадийное разложение соединения. ТГ кривая для соединения **10** до 250°C содержит две последовательных ступени, отвечающие удалению сначала десяти гостевых, а затем одной координированной молекулы ДМФА. Общая потеря массы, связанная с удалением гостевых и координированных молекул ДМФА, составляет 22 % (рассчитано для 11 молекул ДМФА – 22 %). После удаления молекул ДМФА при 300°C начинается термическое разложение пустого каркаса (рис. 91).

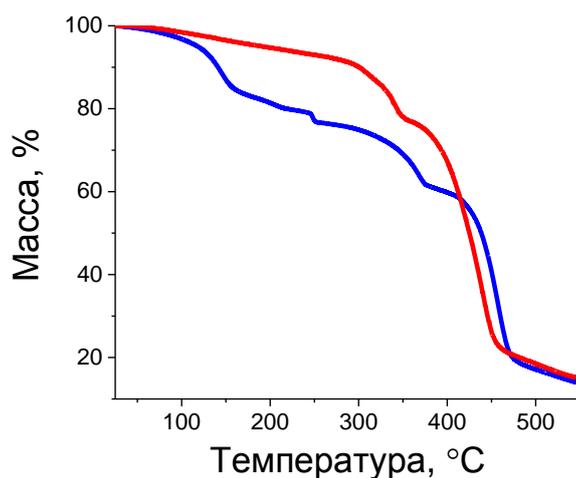


Рис. 91. Кривые ТГ для соединений **9** (красный) и **10** (синий)

Таким образом, нами изучено влияние имидазола и бензимидазола на образование металл–органических координационных полимеров из 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты и кадмия(II). Показано, что в присутствии имидазола формируются кристаллы соединения $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpdc})(\text{im})_2]$ (**9**), в присутствии бензимидазола — $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{Cd}_6(\text{DMF})(\text{bpdc})_8] \cdot 10\text{DMF}$ (**10**). Состав, строение, фазовая чистота продуктов установлены методом рентгеноструктурного анализа и подтверждены методами элементного анализа, ИК спектроскопии и данными рентгеновской дифракции на порошках. Изучена термическая стабильность полученных соединений с помощью метода ТГА.

3.2.2. Влияние соотношения реагентов на структуру МОКП на основе Cu(II)

Для синтеза координационных полимеров $[\text{Cu}(\text{bImB})\text{Cl}_2]$ (**11**) и $[\text{Cu}(\text{bImB})_2\text{Cl}_2]$ (**12**), где $\text{bImB} = 1,4\text{-бис(имидазол-1-ил)бутан}$, в качестве источника меди использовались дигидрат хлорида меди(II), который вводили во взаимодействие с различными количествами органического мостикового лиганда bImB (схема 10) при нагревании в смеси ДМФА и метанола [137]. Органический лиганд bImB был получен в лаборатории проф. А. С. Потапова (ТПУ, Томск). В зависимости от мольного соотношения исходных реагентов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{bImB}$ 1:1 или 1:3 были получены монокристаллы двух координационных полимеров, строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа.

По данным РСА независимая часть структуры **11** содержит катион меди(II), 2 хлорид-аниона и молекулу 1,4-бис(имидазол-1-ил)бутана, располагающиеся в позициях общего типа. Координационное окружение Cu(II) состоит из двух атомов N имидазольных циклов и двух хлорид-анионов (рис. 93). Расстояния Cu–N составляют 1,950(3) и 1,952(3) Å, расстояния Cu–Cl — 2,2600(10) и 2,2702(10) Å. Координационный полиэдр можно представить в виде сильно искажённого (сплюснутый вдоль оси C_2) тетраэдра. Углы N–Cu–N и Cl–Cu–Cl составляют 149,97(13)° и 142,84(4)°, соответственно. Молекула bImB выступает в качестве мостикового лиганда, координируясь к двум катионам Cu(II). Каждый катион Cu(II) координирует два органических лиганда, формируя при этом зигзагообразную полимерную цепь (рис. 92). Полимерные цепи укладываются в слои, параллельные плоскости ac , которые, в свою очередь, образуют двухслойную упаковку. Полимерные цепи внут-

ри слоя параллельны, цепи из соседних слоев образуют скрещенные прямые с углом $\sim 74.4^\circ$. Полимерные цепи связываются друг с другом посредством ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

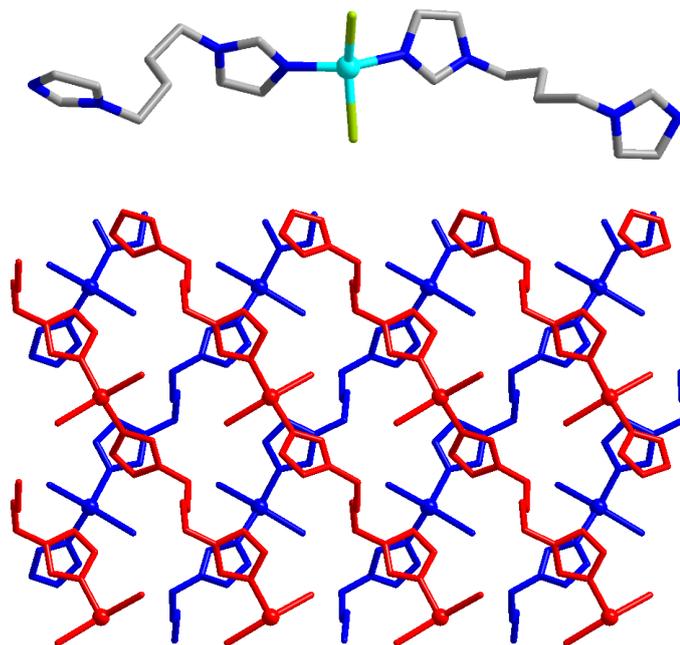


Рис. 92. Координационное окружение катионов Cu(II) в соединении **11**. (сверху) Атомы Cu показаны бирюзовым; C, серый; O, красный, N, синий, Cl, оливковый. Упаковка полимерных цепей в структуре **11**. (снизу) Позиции катионов Cu(II) показаны шарами. Цепи соседних слоев показаны разными цветами. Атомы H не показаны

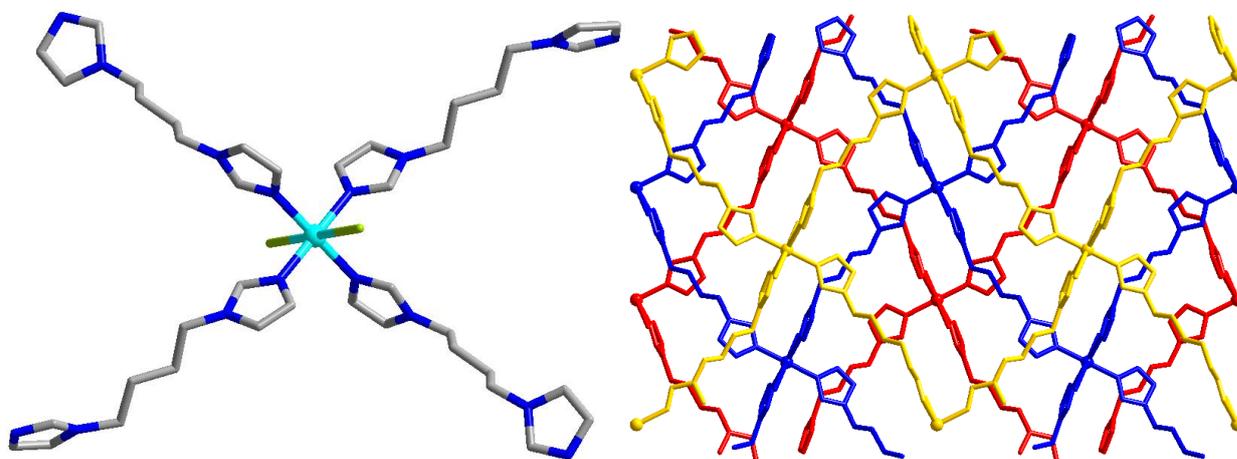


Рис. 93. Координационное окружение катионов Cu(II) в соединении **12**. (слева) Атомы Cu показаны бирюзовым; C, серый; O, красный, N, синий, Cl, оливковый. Упаковка полимерных слоев в структуре **12**. (справа) Позиции катионов Cu(II) показаны шарами. Соседние слои показаны разными цветами. Атомы H не показаны.

Независимая часть структуры **12** содержит катион Cu(II), хлорид-анион и молекулу bImV. Катионы Cu(II) располагаются в позиции $2a$ (одна из систем центров инверсии: $0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Координационное окружение катиона Cu(II) состоит из 4 атомов N имидазольных циклов и двух хлорид-анионов. Координационный полиэдр представляет собой вытянутый вдоль оси C_4 октаэдр, где в экваториальной плоскости располагаются атомы N ими-

дазольных циклов, а аксиальные позиции занимают хлорид-анионы (рис. 94). Расстояния Cu–N составляют 2.022(2) и 2.030(2) Å, расстояние Cu–Cl составляет 2.9247(6) Å. Молекула **ImB** выступает в качестве мостикового лиганда, координируясь к двум катионам Cu(II). Каждый катион Cu(II), в свою очередь, координирует 4 органических лиганда, формируя при этом полимерный слой топологии **sql**. Слои образуют плотную трехслойную упаковку (рис. 93). Полимерные слои связываются друг с другом посредством вандер-ваальсовых взаимодействий.

Фазовая чистота полученных образцов соединений **11** и **12** подтверждена методом РФА. Экспериментальные дифрактограммы соединений **11** и **12** хорошо согласуются с рассчитанными из данных РСА (рис. 94). По данным ИК-спектроскопии в спектрах соединений **11** и **12** присутствуют полосы, отвечающие валентным колебаниям $\nu(\text{O–H})$ связям молекул воды при 3467 и 3424 см^{-1} соответственно. Колебания в области 2950–3124 см^{-1} соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям фрагментов C–C лиганда. Валентные колебания связи C–N имидазольного кольца проявляются при 1093 для соединения **11** и 1110 см^{-1} для соединения **12**.

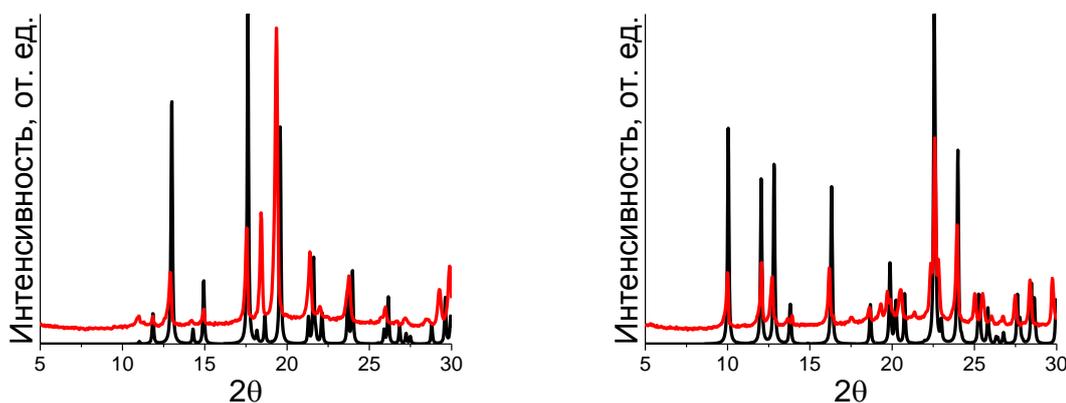


Рис. 95. Сравнение экспериментальной (красный) и рассчитанной (черный) порошковых дифрактограмм для соединения **11** (слева) и для соединения **12** (справа)

Интересно, что образование одномерных цепочечных координационных полимеров, со структурой аналогичной соединению **11** наблюдалось в случае использования тиоцианата [138], бромиды [139], водно-метанольного раствора хлорида меди(II) [140]. Образование структурного аналога соединения **12** наблюдалось при использовании нитрата меди [138]. Таким образом, формирование координационного полимера, обладающего одномерной, либо двумерной структурой зависит от природы аниона используемой в синтезе соли меди(II). Нами же показано, что даже при использовании одного и того же источника металла возможно образование как слоистого, так и цепочечного координационных полимеров в зависимости от соотношения реагентов.

По данным ТГА соединения **11** и **12** термически стабильны до 220°C, при дальнейшем нагревании наблюдается разложение соединения (рис. 95).

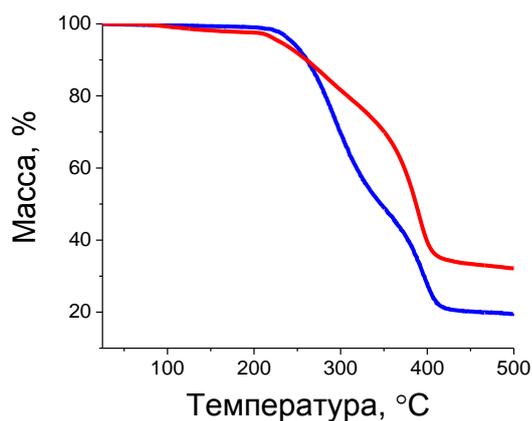


Рис. 95. Кривые ТГ для соединений **11** (красный) и **12** (синий)

Таким образом, разработан метод синтеза двух координационных полимеров на основе bImB с хлоридом меди(II). Состав, строение, фазовая чистота продуктов установлены методом рентгеноструктурного анализа и подтверждены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и данными рентгеновской дифракции на порошках. Установлено влияние соотношения реагентов в реакционной смеси на размерность координационного соединения, что приводит к образованию цепочечной или слоистой структур.

3.2.3. Синтез и свойства МОКП на основе цинка(II), кадмия(II), кобальта(II) и гибких(бис)имидазолильных мостиковых лигандов

Монокристаллы координационных полимеров **13–16** получены нагреванием растворов, содержащих эквимольные количества нитратов цинка или кадмия и терефталевой кислоты и небольшой избыток (10%) (бис)имидазолильного лиганда bImP или bImH (схема 10) [141]. Органические лиганды bImP и bImH были получены в лаборатории проф. А. С. Потапова (ТПУ, Томск). Кристаллическая структура полученных соединений была установлена методом рентгеновской дифракции на монокристалле. Фазовая чистота полученных осадков была подтверждена сравнением экспериментальных кривых рентгеновской дифракции на порошках и кривых, рассчитанных из монокристаллических данных. Кривые рентгеновской дифракции на порошках для соединений **13–16** показаны на рисунке (рис. 96). Кроме того, все продукты были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, элементного и термогравиметрического анализов.

Согласно данным элементного анализа, координационные полимеры **13, 14** и **15** содержат в своей структуре гостевые молекулы растворителя, их присутствие также подтверждено рентгеноструктурным анализом. Количество гостевых молекул соответствует результатам ТГА (рис. 97). Первоначальная потеря массы для соединений **13, 14** и **15** происходит в диапазоне 80–200°C; десольватированные каркасы стабильны до примерно 350°C и разлагаются при более высоких температурах.

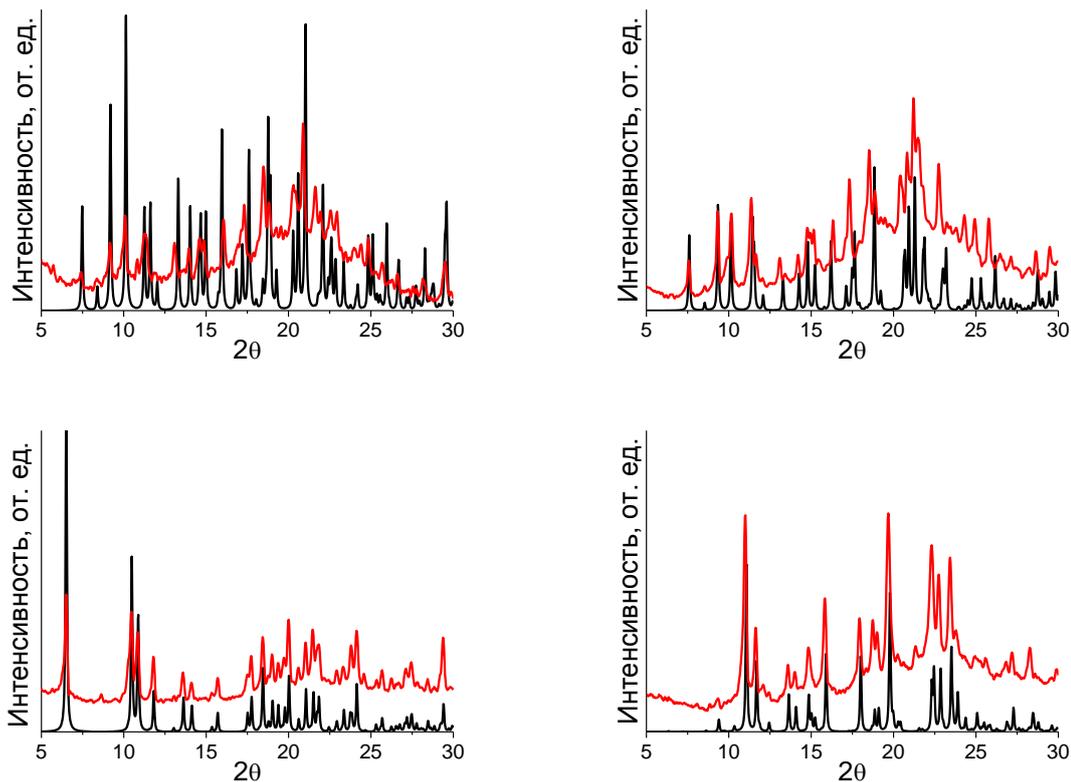


Рис. 96. Сравнение экспериментальной (черный) и рассчитанной (красный) порошковых дифрактограмм для соединений **13–16** (слева направо)

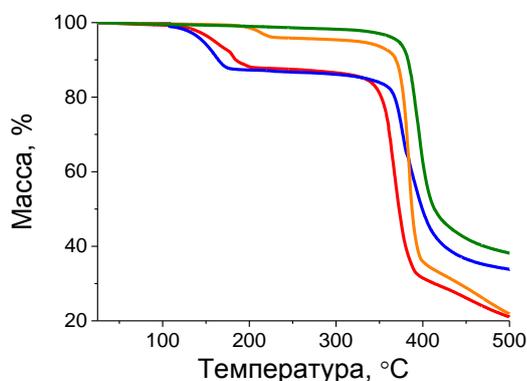


Рис. 97. Кривые ТГ для соединений **13** (красный), **14** (синий), **15** (оранжевый) и **16** (зеленый)

Было показано, что соединения **13** и **14** являются изоструктурными. По данным РСА независимая часть структуры соединения **13** содержит катион Cd(II), терефталат-анион, молекулу имидазолильного лиганда и гостевую молекулу ДМФА. Катион Cd(II) координирован двумя атомами N имидазолильного лиганда и четырьмя атомами O двух карбоксилатных групп терефталатного лиганда и играет роль искаженного четырехсвязного тетраэдрического узла. Длины связей Cd–O находятся в диапазоне 2,2782(12) – 2,4848(13) Å (в среднем 2,37(9) Å). Длины связей Cd–N составляют 2,2355(14) и 2,2561(15) Å. Катионы кадмия связываются с помощью мостиковых терефталат-анионов и лигандов bImP с образованием металл-органического каркаса с топологией алмаза **dia**, тогда как в целом

структура соединения является трижды взаимопроросшей (рис. 98). Несмотря на взаимопроростание, в структуре имеется свободный, доступный для растворителя объем 24,8% в соответствии с PLATON [100].

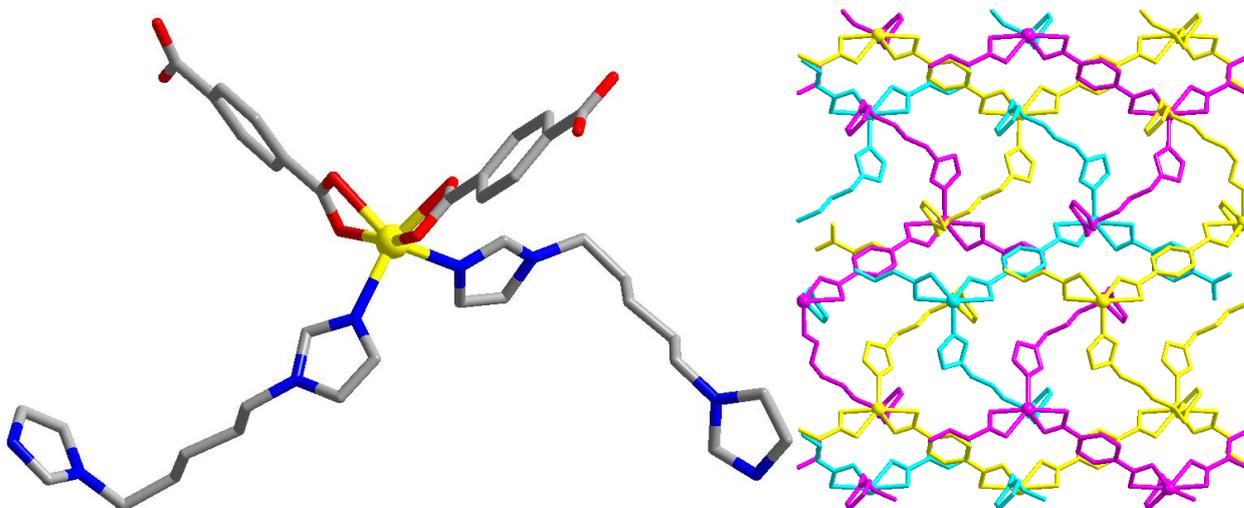


Рис. 98. Координационное окружение катионов Cd(II) в соединении **13**. (сверху) Атомы Cd показаны желтым; С, серый; О, красный, N, синий. Кристаллическая упаковка в соединении **13**. (снизу) Три независимых подрешетки показаны разными цветами. Гостевые молекулы ДМФА и атомы H не показаны.

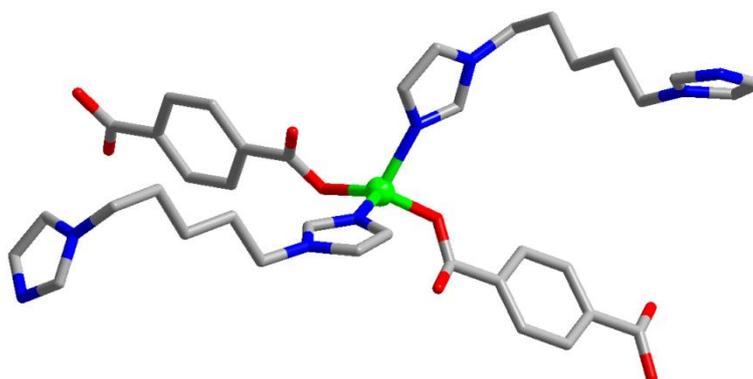


Рис. 99. Координационное окружение катионов Zn(II) в соединении **14**. Атомы Zn показаны зеленым; С, серый; О, красный, N, синий. Атомы H не показаны

Соединение **14** обладает схожей структурой, отличие наблюдается только в локальном окружении катионов цинка. Различие со структурой соединения **13** заключается в монодентатной координации терефталатных лигандов из-за меньшего радиуса катиона цинка по сравнению с катионом кадмия (рис. 99). Длины связей Zn–O составляют 1,9581(14) и 1,9714 (12) Å. Длины связей Zn–N составляют 1,9987(15) и 2,0273(16) Å. Структура соединения **14** так же, как и соединения **13** имеет топологию **dia** и является трижды взаимопроросшей. Несмотря на взаимопроростание, в структуре имеется свободный доступный для растворителя объем 25,2 % по расчетам PLATON [100], занятый гостевыми молекулами ДМФА и воды.

Независимая часть структуры соединения **15** состоит из катиона Cd(II), терефталат-аниона, bImH лиганда и гостевой молекулы метанола. Катион Cd(II) находится в координационном окружении 4 атомов О четырех карбоксилатных групп трех терефталат-

анионов и двух атомов N двух имидазолильных лигандов. Координационный полиэдр катиона кадмия может быть представлен в виде искаженной тетрагональной бипирамиды, в которой одна из экваториальных позиций занята бидентатно координированной карбоксилатной группой терефталат-аниона. Длины связей Cd–O находятся в диапазоне 2,216(3)–2,446(3) Å (в среднем 2,34(10) Å). Длины связей Cd–N составляют 2,259(3) и 2,324(4) Å. Два катиона Cd(II) связаны с помощью двух мостиковых карбоксилатных групп и образуют двухъядерный вторичный строительный блок $\{Cd_2(\mu_2-OOCR)_2(OOCR)_2(bImH)_4\}$ (рис. 100). Каждый вторичный строительный блок связывается с другими 8 такими же блоками с помощью 4 мостиковых терефталат-анионов и 4 мостиковых имидазолильных лигандов, образуя восьмисвязную сетку с очень редкой самовзаимопроросшей топологией **ilc** (точечное обозначение $4^{24}.5.6^3$) [142, 143]. Свободный объем, доступный для растворителя составляет 14,8% [100] и занят гостевыми молекулами метанола.

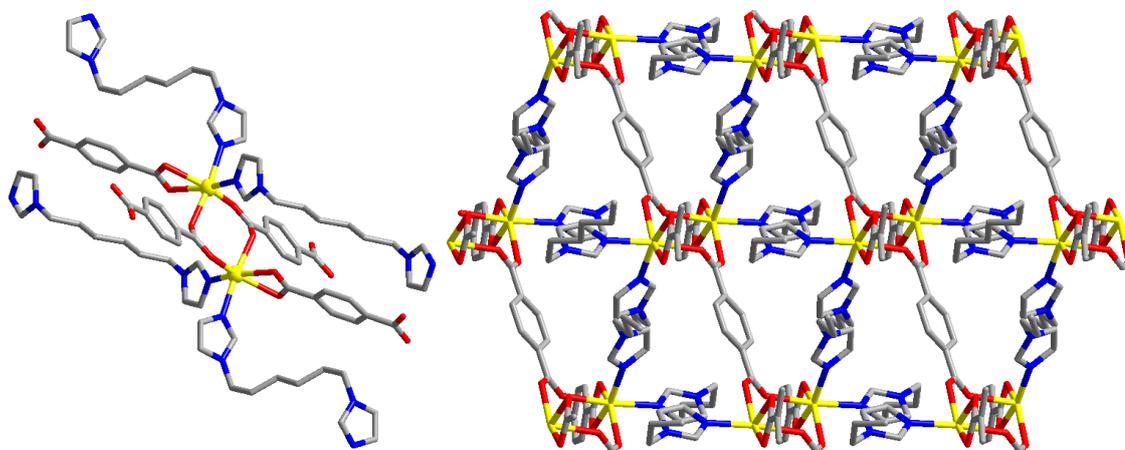


Рис. 100. Структура биядерного вторичного строительного блока $\{Cd_2(\mu_2-OOCR)_2(OOCR)_2(bImH)_4\}$ соединения **15**. (слева) Атомы Cd показаны желтым; С, серый; О, красный, N, синий. Кристаллическая упаковка вдоль оси *c* в соединении **15**. (справа) Атомы H не показаны

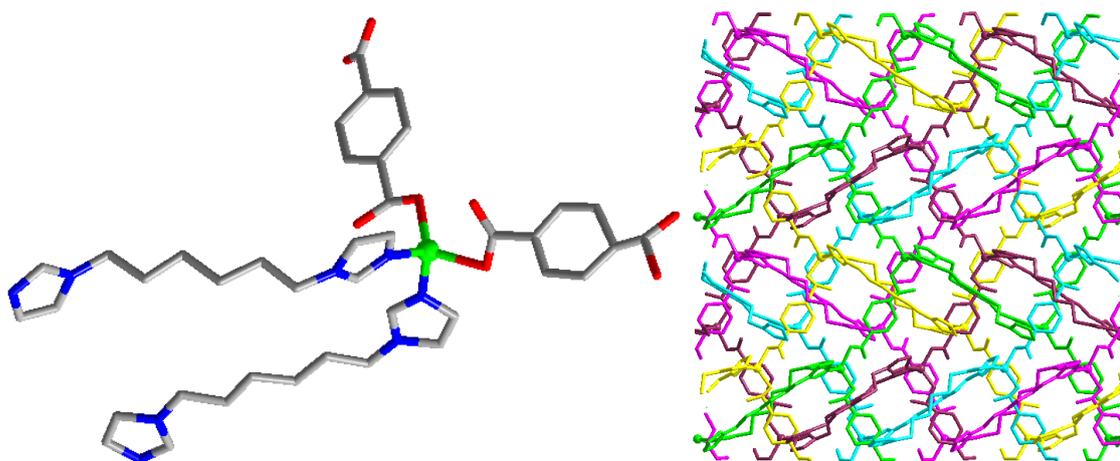


Рис. 101. Координационное окружение катионов Zn(II) в соединении **16**. (слева) Атомы Zn показаны зеленым; С, серый; О, красный, N, синий. Кристаллическая упаковка в соединении **16**. (справа) Пять независимых подрешетки показаны разными цветами. Атомы H не показаны

Независимая часть структуры соединения **16** содержит три катиона Zn(II), три терефталат-аниона и три имидазолильных лиганда bImH. Все три катиона Zn(II) находятся в похожем тетраэдрическом координационном окружении, состоящем из двух атомов N двух имидазолильных лигандов и двух атомов O двух терефталат-анионов, координированных монодентатно. Длины связей Zn–O находятся в диапазоне 1,94(3)–2,12(3) Å. Длины связей Zn–N находятся в диапазоне 1,98(2)–2,05(3) Å. Катион Zn(II) связываются с помощью мостиковых терефталат-анионов и имидазолильных лигандов, образуя пять раз взаимопроросшую структуру с топологией алмаза (рис. 101). Получившая структура не содержит свободного объема доступного для растворителя.

Анализ химического состава и кристаллической структуры соединений **13–16** приводит как к ожидаемым, так и неожиданным выводам. Прежде всего, химический состав всех представленных соединений демонстрирует эквимоллярные соотношения металла и лигандов, совпадающее с изначальным соотношением взятых реагентов. Соотношение одного катиона металла и двух бидентантных лигандов часто приводит к образованию четырехсвязных каркасов как в случае соединений **13**, **14** и **16**. Принимая во внимание возможную гибкость координационного окружения катионов металлов и (бис)имидазолильного лиганда, образование каркаса с топологией алмаза неудивительно, так как она является наиболее встречающейся среди всех топологий, возможных для четырехсвязных каркасов. Достаточно неожиданно, что соединение **15** построено на основе совершенно непохожей восьмисвязной топологии **ilc**. По нашим данным, данное соединение является всего лишь третьим примером такой топологии, показанным в литературе [142, 143]. Учитывая, что условия синтеза этого соединения были такими же, как и для соединений **13**, **14** и **16**, остается неясным, что является движущей силой при формировании настолько редкой структуры соединения **15**. Кроме того, относительно высокий выход и химическая чистота полученного продукта, показывает, что соединение является термодинамически стабильным продуктом. Стоит отметить, что степень взаимопрорастания алмазной топологии в изоретикулярной серии соединений **13**, **14** и **16** коррелирует с длиной алкильного мостика в имидазолильном лиганде. А именно, более короткий лиганд bImP в соединениях **13** и **14** приводит к образованию трижды взаимопроросших структур, в то время как более длинный лиганд bImH приводит к образованию пять раз взаимопроросшей структуры соединения **16**.

Хорошо известно, что комплексы Zn(II) и Cd(II) часто проявляют люминесцентные свойства [144–147]. Исследование твердотельной люминесценции проводилось при максимально схожих условиях для всех образцов (свежеприготовленные порошки соединений, одинаковая процедура нанесения образцов, измерения в течение одного экспериментального цикла). Спектры испускания имеют по две основных компоненты (рис. 102). Катионы Zn(II) и Cd(II) так же, как и другие катионы металлов с полностью завершенной электронной конфигурацией обычно не влияют на люминесценцию лиганда [148]. Таким образом, две компоненты на спектрах испускания могут быть отнесены к испусканию терефталатного и имидазолильного лигандов [149, 150]. Положение максимума люминесценции для терефталатного лиганда схоже для всех четырех соединений и находится в диапазоне 423–430 нм. Положения максимума люминесценции для имидазолильных лигандов напрямую зависят от длины алкильного мостика. Для соединения **13** и **14** с более

коротким лигандом структуре, максимум находится около 543–546 нм. Для соединений **15** и **16** с более длинным лигандом максимум приходится примерно на 484–488 нм. Эта разница связана с изменением в энергии уровней НОМО–LUMO имидазолильных лигандов, где кольца имидазола отделены друг от друга алкильными мостиками с разным количеством метильных групп. Стоит отметить, что по литературным данным свободный имидазолильный лиганд имеет полосу испускания около 495 нм [151].

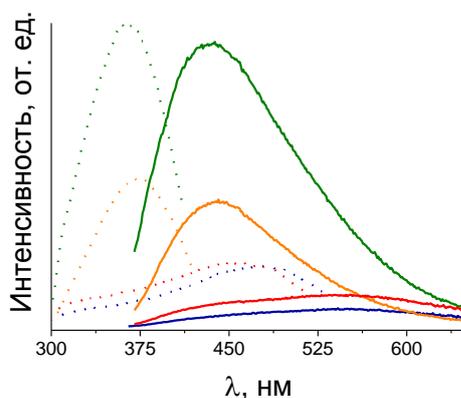


Рис. 102. Спектры испускания (сплошные линии) и возбуждения (пунктирные линии) для соединений **13** (синий, $\lambda_{Ex} = 480$ нм), **14** (красный, $\lambda_{Ex} = 460$ нм), **15** (оранжевый, $\lambda_{Ex} = 370$ нм) и **16** (зеленый, $\lambda_{Ex} = 350$ нм)

Сравнение люминесцентных свойств приводит к нескольким интересным выводам. Прежде всего, катион металла, по-видимому, не влияет на форму спектров возбуждения и испускания. Однако соединения на основе Zn(II) **14** и **16** обладают более сильной люминесценцией, чем соединения **13** и **15** на основе Cd(II). Интересно, что длина алкильной цепи сильно влияет на относительную интенсивность люминесценции и на соотношение между компонентами терефталатного и имидазолильного лигандов. Соединения **13** и **14** обладают значительно более интенсивной люминесценцией компоненты имидазолильного лиганда по сравнению с интенсивностью люминесценции компоненты терефталатного лиганда. И напротив, относительная интенсивность обеих компонент в соединениях **15** и **16** примерно одинакова. С этой точки зрения, сложно объяснить, как одна метильная группа может так сильно влиять на интенсивность люминесценции. Стоит также отметить, что особенная топология каркаса **15** практически не имеет влияния на форму и интенсивность люминесценции. Как отмечалось выше, отличие структуры **15** от других имеет только структурный характер, и не несет за собой изменения свойств каркаса по сравнению со схожими по составу соединениями **13**, **14** и **16**.

Все шесть соединений $[Cd(bImB)(sdc)] \cdot DMF$ (**17**), $[Zn(bImB)(sdc)] \cdot DMF$ (**18**), $[Co(bImB)(sdc)] \cdot DMF$ (**19**), $[Cd(DMF)(bImH)(sdc)] \cdot DMF$ (**20**), $[Zn(bImH)(sdc)] \cdot DMF$ (**21**) $b[Co(bImH)(sdc)] \cdot DMF$ (**22**) были получены при взаимодействии нитратов соответствующих металлов, 4,4'-стильбендикарбоновой кислоты и одного из гибких (бис)имидазолильных лигандов, bImB и bImH, в сольвоотермальных условиях в смеси растворителей ДМФА и метанола. Органические лиганды bImB и bImH были получены в лаборатории проф. А. Потапова (ТПУ, Томск).

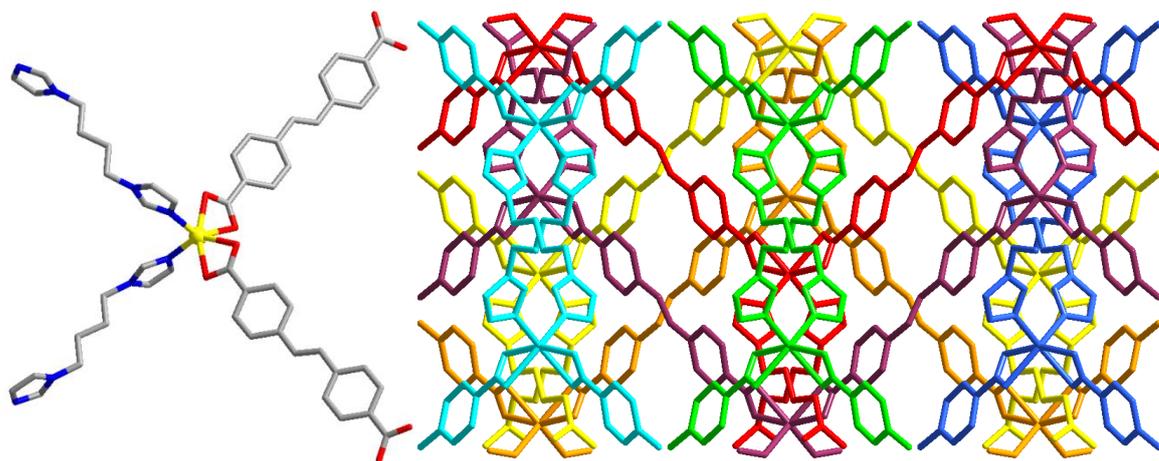


Рис. 103. Координационное окружение катиона Cd(II) в соединении **17**. (левый) Атом Cd показан желтым; С, серый; O, красный. Кристаллическая упаковка в соединении **17**. (правый) Шесть независимых подрешетки показаны разными цветами. Атомы H не показаны

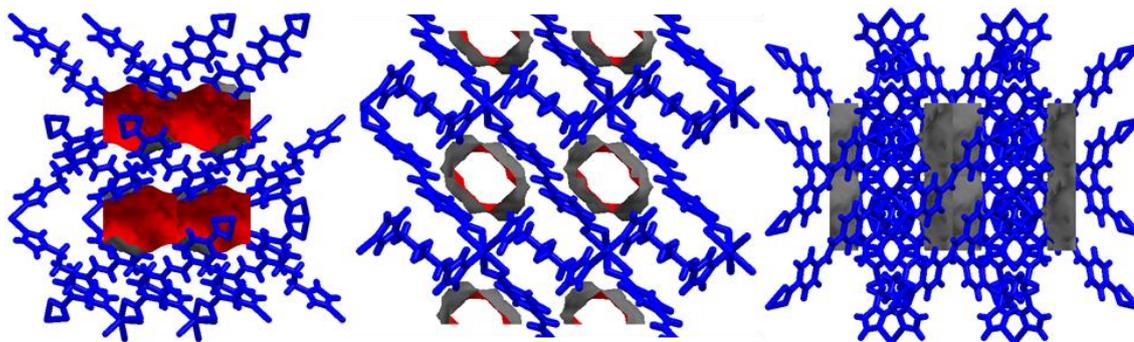


Рис. 104. Вид каналов соединения **17** вдоль осей *a*, *b* и *c*, соответственно. (слева направо) Каркас показан темно-синим, внутренняя поверхность каналов показана красным, а внешняя серым

По данным PCA соединения **17–19** являются изоструктурными и кристаллизуются в моноклинной группе симметрии *P2/c*. Учитывая структурную схожесть этих соединений, детальное описание структуры будет приведено только для соединения **17**. Независимая часть структуры состоит из катиона Cd(II), половины sdc^{2-} аниона, половины лиганда bImV и половинки гостевой молекулы ДМФА. Катион Cd(II) координирован 4 лигандами (два sdc^{2-} и два С4) и играет роль четырехсвязного тетраэдрического узла. Длины связей Cd–O находятся в диапазоне между 2,3600(19) и 2,3692(18) Å. Длина связи Cd–N 2,2413(19) Å. Катионы кадмия связываются через разупорядоченные мостиковые sdc^{2-} анионы и bImV лиганды, образуя трехмерный каркас с топологией алмаза. Каркас является шесть раз взаимопроросшим и образует плотную структуру (рис. 103). Несмотря на взаимопроростание, структура соединения **17** образует микропоры (рис. 104), общий рассчитанный объем, которых составляет 20,2 % [100]. Внутренне пространство заполнено гостевыми молекулами ДМФА.

Структуры соединений **18** и **19** отличаются от структуры соединения **17** только длинами связей Металл–О и Металл–N. Длины связей Zn–O (1,999(12) – 2,016(7) Å) и Zn–N (1,96(3) – 2,025(9) Å) в соединении **18**, а длины связей Co–O (1,993(5) – 2,066(4) Å) и Co–N (2,036(2) Å) в соединении **19** немного короче, чем длины соответствующих связей в соединении **17** из-за меньшего радиуса катионов цинка и кобальта по сравнению с размера-

ми катиона кадмия. Свободный объем доступный для растворителя составляет 19,2 и 18,8 % для соединений **18** и **19**, соответственно [100].

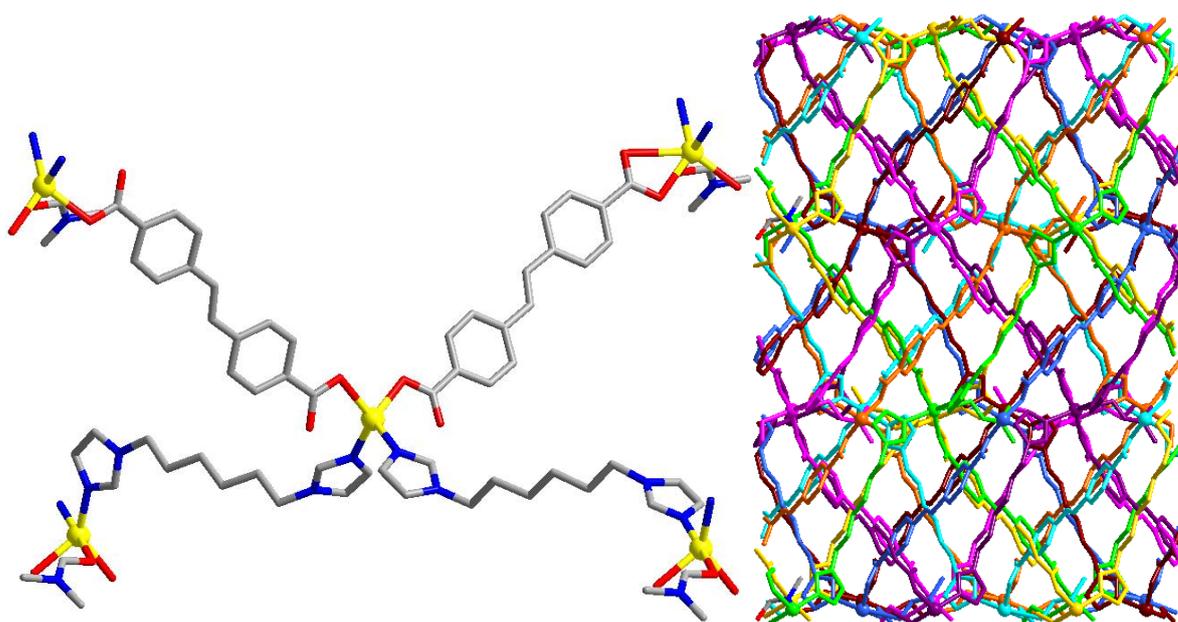


Рис. 105. Координационное окружение катиона Cd(II) в соединении **20**. (левый) Атом Cd показан желтым; S, серый; O, красный. Кристаллическая упаковка в соединении **20**. (правый) Восемь независимых подрешетки показаны разными цветами. Атомы H не показаны

Соединение **20** кристаллизуется в ромбической группе симметрии $P2_12_12_1$. Независимая часть структуры состоит из двух катионов Cd(II), двух sdc^{2-} анионов, двух лигандов bImH и координированной молекулы ДМФА. Катион Cd(1) координирован 4 лигандами (два sdc^{2-} аниона и два bImH лиганда) и играет роль четырехсвязного тетраэдрического узла. Катион Cd(2) координирован 4 лигандами (2 sdc^{2-} аниона и 2 bImH лиганда) и молекулой ДМФА также играет роль четырехсвязного тетраэдрического узла. Длины связей Cd–O находятся в диапазоне между 2,169(10) и 2,546(13) Å. Длины связей Cd–N находятся в диапазоне между 2,199(12) и 2,274(12) Å. Все связи лежат в диапазоне длин связей типичных для тетраэдрических комплексов Cd(II). Катионы кадмия связываются через мостиковые sdc^{2-} анионы и bImH лиганды, образуя трехмерный каркас с топологией алмаза. Сам каркас является восемь раз взаимопроросшим (рис. 105). Общий рассчитанный объем, доступный для молекул растворителя составляет 9,7 (с учетом координированного ДМФА) и 18,7 % (при удалении координированного ДМФА). Внутренне пространство заполнено гостевыми молекулами ДМФА [100].

Соединения **21** и **22** изоструктурные и кристаллизуются в ромбической группе симметрии $Pbcn$. Так как структуры очень похожи детальное описание будет представлено только для соединения **21**. Независимая часть структуры соединения **21** представлена катионом Zn(II), половиной sdc^{2-} аниона и половиной лиганда bImH. Катион Zn(II) находится в тетраэдрическом координационном окружении, состоящем из двух анионов sdc^{2-} , двух лигандов bImH. Длина связи Zn–O равна 1,952(4) Å. Длины связей Zn–N равны 2,09(2), 1,93(2) и 1,97(2) Å. Длины связей хорошо укладываются в диапазон значений для типичных тетраэдрических комплексов Zn(II). Катионы Zn(II) связываются друг с другом

через мостиковые анионы sdc^{2-} и лиганды bImH , образуя трехмерный 8 раз взаимопроросший каркас с топологией алмаза (рис. 106). Мостиковый лиганд bImH разупорядочен по 3 позициям. Несмотря на высокую степень взаимопроростания, в каркасе имеется свободный объем, доступный для гостевых молекул ДМФА. Согласно расчетам, суммарный объем составляет 20,6 % [100].

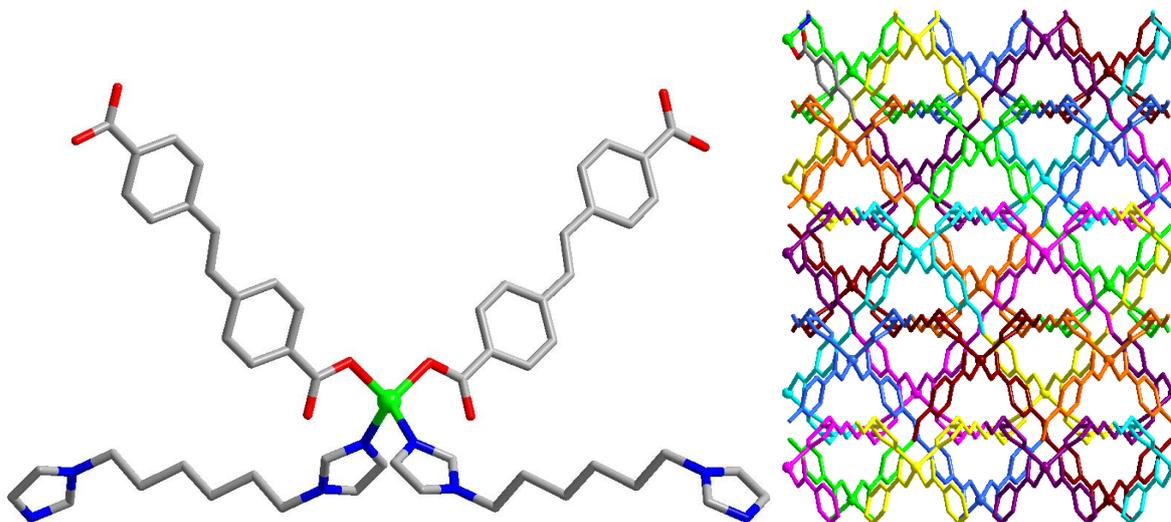


Рис. 106. Координационное окружение катиона Zn(II) в соединении **21**. (левый) Атом Zn показан зеленым; C , серый; O , красный. Кристаллическая упаковка в соединении **21**. (правый) Восемь независимых подрешетки показаны разными цветами. Атомы H не показаны

Координационные окружения единственного кристаллографически независимого катиона Co(II) в структуре соединения **22** такое же, как и в соединении **21**. Длина связей Co-O составляют 1.958(5) Å, а связей Co-N 2.021(10) и 1.97(2) Å. Мостиковый лиганд bImH разупорядочен по 3 позициям. Суммарный рассчитанный свободный объем доступный для молекул растворителя составляет 20,8% [100].

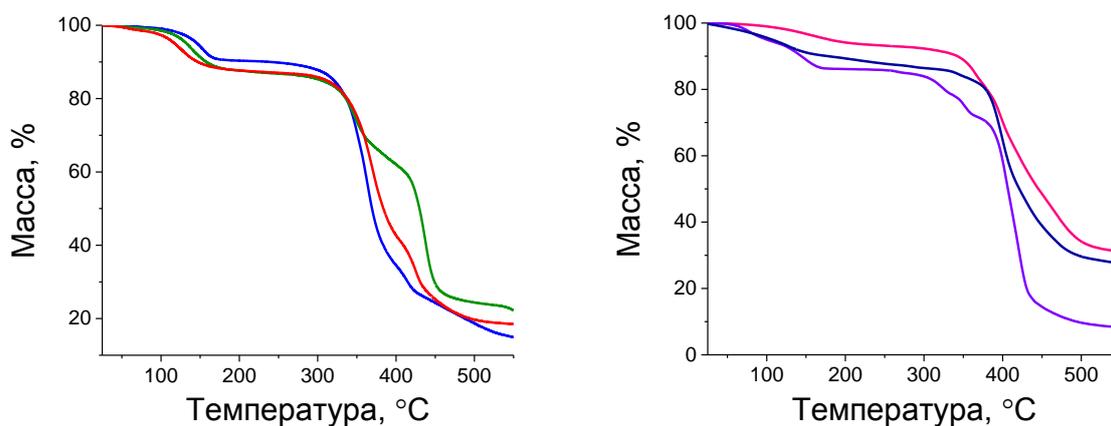


Рис. 107. Кривые ТГ для соединений **17** (красный), **18** (синий) и **19** (зеленый) (слева) и **20** (сиреневый), **21** (розовый) и **22** (темно-синий) (справа)

Стоит отметить один интересный момент, касающийся структур соединений **17–22**. Обычно использование лигандов с длинными алкильными мостиками, имеющими слиш-

ком гибкую структуру для того, чтобы образовывать жесткие пористые каркасы, приводит к образованию МОКП с низкой стабильностью. Однако в нашей работе использование лигандов bImP и bImH с длинными алкильными мостиками привело к обратному эффекту. Нами показано, что соединения стабильны по крайней мере до 200°C и являются перманентно пористыми (рис. 107). (Бис)имидазолильные лиганды могут изгибаться в разных направлениях, что позволяет получать высоко взаимопроросшие структуры, что положительно влияет на термическую стабильность, возможность гостевого обмена и удаления молекул растворителя.

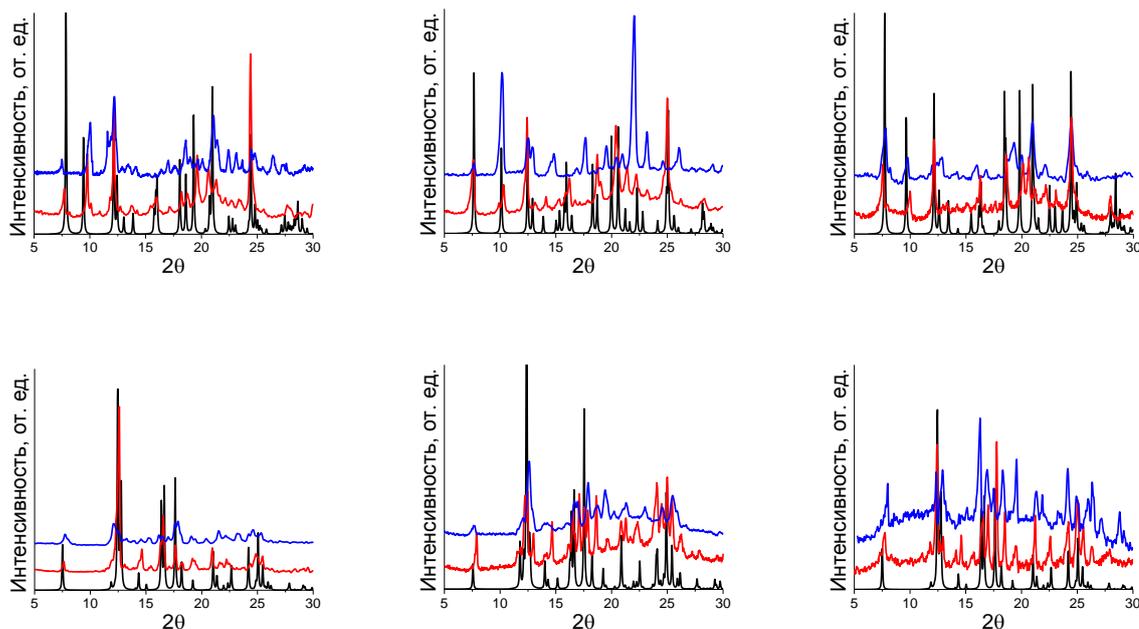


Рис. 108. Сравнение вычисленной порошковой дифрактограммы (черная кривая) с экспериментальными кривыми для свеже синтезированного соединения (красная кривая) и образца после сорбции (синяя кривая) для соединений **17–22** (слева направо)

Фазовая чистота полученных соединений была подтверждена сравнением экспериментальных порошковых дифрактограмм с вычисленными по монокристалльным данным (рис. 108). Данные элементного и термогравиметрического анализов и ИК-спектроскопии подтверждают полученные структурно формулы соединений и доказывают химическую чистоту образцов.

Для удаления гостевых молекул ДМФА свеже синтезированные образцы соединений помещали в метанол на несколько дней, а затем выдерживали под вакуумом при 323К. Порошковые дифрактограммы (рис. 108) демонстрируют сохранение кристаллической структуры соединений. Для определения текстурных характеристик полученных соединений были измерены изотермы сорбции N₂ и CO₂ при 77К и 195К, соответственно. Измерения показали крайне низкие значения емкости сорбированного азота для всех соединений: значения площади внутренней поверхности, рассчитанные по методу БЭТ [105], находятся в диапазоне от 6 до 19 м²/г, демонстрируя отсутствие доступного внутреннего объема. Однако соединения имеют значительно более высокие значения гравиметрической емкости по отношению к CO₂. Все соединения демонстрируют I тип изотерм адсорбции, дока-

зывающий микропористую структуру соединений (рис. 109). Между кривыми сорбции и десорбции имеется незначительный гистерезис, по-видимому, связанный с очень узким диаметром пор в соединениях. Для изоструктурной серии соединений **17a–19a** значения объема сорбированного CO_2 при 195К составили 47,2, 65,4 и 51,2 мл/г. Соответствующие значения площади внутренней поверхности, рассчитанные по методу БЭТ составили, 85, 210, 126 $\text{m}^2/\text{г}$ для соединений **17a–19a**. Для соединения **20a** координированная молекула ДМФА значительно уменьшила объем адсорбированного газа, который составил всего 8,8 мл/г в сравнении с 38,1 и 48,7 мл/г для соединений **21a** и **22a**, соответственно. После дополнительной активации при 373К под вакуумом, соединение **20a'** показало более высокое значение адсорбированного газа 19 мл/г. Рассчитанные значения площади внутренней поверхности по методу БЭТ для этих соединений составили 39 (18 с координированной молекулой ДМФА), 107 и 188 $\text{m}^2/\text{г}$ для соединения **20a**, **21a** и **22a**, соответственно. Такая значительная разница в объемах адсорбированного газа для CO_2 и N_2 демонстрирует возможность использования полученных соединений в качестве селективных сорбентов для разделения газовых смесей CO_2/N_2 .

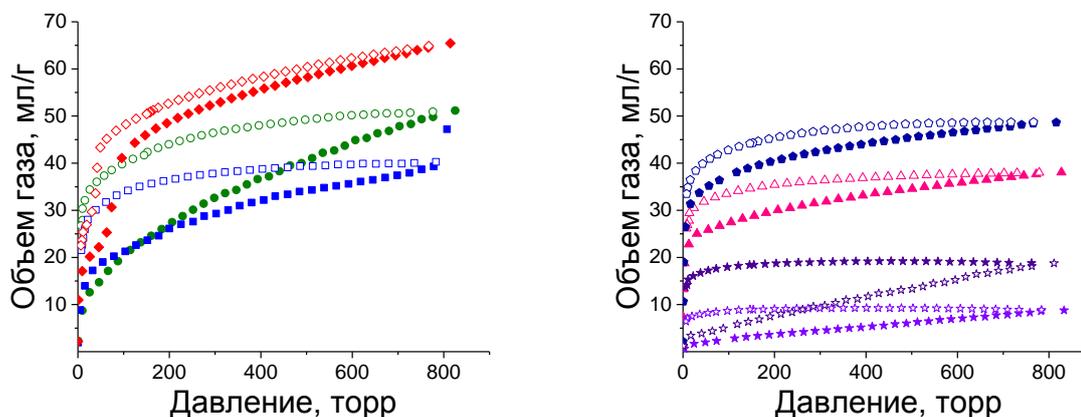


Рис. 109. Изотермы сорбции диоксида углерода при 195К для соединений **17a** (синие квадраты), **18a** (красные ромбы) и **19a** (зеленые круги), **20a** (сиреневые звезды), **20a'** (фиолетовые звезды), **21a** (розовые треугольники) и **22a** (темно-синие пятиугольники). Изотермы сорбции показаны закрашенными фигурами, изотермы десорбции – полыми

Учитывая наличие перманентной пористости полученных соединений, нам было интересно изучить сорбцию других газообразных веществ, например, паров I_2 . Интерес к сорбции паров йода возникает из-за наличия экологической проблемы удаления паров радиоактивного йода из атмосферы. Изотоп I-131, претерпевающий β -распад, является одним из наиболее известных радиоактивных загрязнителей. Сильный рост концентрации I-131 в воздухе и воде был зафиксирован после наиболее известных аварий на АЭС в Чернобыле и Фукусиме. Опасность I-131 заключается в негативном воздействии на щитовидную железу. Молекулы радиоактивного I_2 сублимируются или образуют аэрозоль с воздухом и несут крайнюю опасность при вдыхании.

Большинство работ по теме сорбции йода МОКП описывают извлечение I_2 из раствора [152–159], в то время как мы решили изучить прямую сорбцию паров йода с помощью активированных соединений **18a** и **21a**. Цинксодержащее соединения **18a** демон-

стрирует наибольшую площадь поверхности из серии изоретикулярных аналогов. Мы решили исследовать влияние длины алкильного мостика в гибком лиганде и степень взаимопроростания соединений **18a** и **21a** на адсорбцию йода этими каркасами.

Для того чтобы изучить сорбцию йода, кристаллические образцы соединений **18a** и **21a** были помещены в сосуд Шленка, содержащий пары I_2 , при комнатной температуре на трое суток, чтобы достигнуть насыщения. Наличие адсорбированного йода в образцах определяли по изменению окраски с бледно-желтой на темно-коричневую (рис. 110) и с помощью метода КР-спектроскопии (рис. 111).



Рис. 110. Изменение цвета соединения **21a** после трех дней в атмосфере паров йода

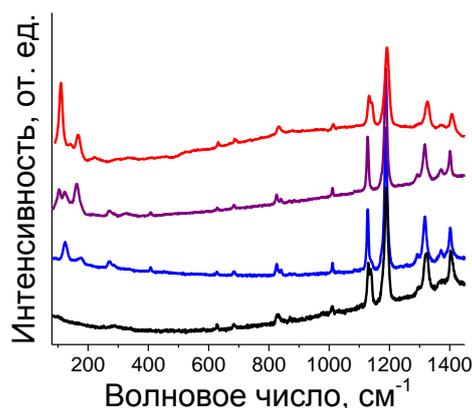


Рис. 111. КР-спектры пустых каркасов соединений **18a** (черный) и **21a** (фиолетовый) и образцов с сорбированным йодом (синий и красный, соответственно)

Спектральные линии в диапазоне от 600 до 1450 cm^{-1} соответствуют колебаниям каркаса и имеют схожий характер для активированного образца и с абсорбированным йодом для обоих соединений **18a** и **21**. Однако новые максимумы поглощения наблюдаются в области около 124 и 178 cm^{-1} для соединения **18a** и около 110 cm^{-1} для соединения **21a**.

Две линии колебательного спектра для образца $I_2@18a$ показывают наличие двух типов молекул йода в порах соединения. Линия, находящаяся на 178 cm^{-1} , отвечает колебаниям I-I ($\Delta\nu = 1$) и ее положение сравнимо с положением максимумов колебаний твердого йода (180 cm^{-1}) [160]. Второй максимум, находящийся на 124 cm^{-1} , сильно сдвинут в красную область спектра и демонстрирует значительную степень смещения электронной плотности на не связывающую σ^* орбиталь молекулы диiodа. В образце $I_2@21a$ колебания I-I возникают в еще более коротковолновой области на длине волны 110 cm^{-1} , что до-

казывает наличие сильного взаимодействия между каркасом-«хозяином» и абсорбированными молекулами I₂.

Количество абсорбированного йода определяли гравиметрически. Максимальное количество сорбированного вещества составило 0,6 (30 % по массе) и 0,32 (15 % по массе) молекул I₂ на формульную единицу для соединения **18a** и **21a**, соответственно. Несмотря на то, что полученные значения значительно ниже, чем рекордные значения, полученные для МОКП материалов (175 % по массе для НКУСТ-1 [161], 173 % по массе для [(ZnI₂)₃-(TPT)₂]_n·5.5(C₆H₅NO₂)_n (TPT=2,4,6-трис(4-пиридил)-1,3,5-триазин) [162], 154 % по массе для MFM-300(Sc) [83] и для пористых органических полимеров (222 % по массе для SCMP-1) [163] соединения **18a** и **21a** демонстрируют исключительно сильное связывание и медленную кинетику десорбции молекул дийода в каркасах. По данным термогравиметрического анализа (рис. 112), даже после трех недель выдерживания образцов I₂@**18a** и I₂@**21a** на воздухе при комнатной температуре соединение **18a** сохраняет 69 % абсорбированного йода внутри каркаса, в то время как соединение **21a** теряет только 12,5 % абсорбированного йода. Полное удаление абсорбированного йода может быть достигнуто только выдерживанием образцов в метаноле в течение двух недель или продолжительным нагреванием при температуре около 100°C. Полное удаление молекул йода из пор каркаса можно оценить по изменению окраски образцов с темно-коричневой на бледно-желтую, как и в ранее описанных работах [164–166]. Важно отметить, что, исходя из экспериментальных порошковых дифрактограмм, (рис. 113) сорбция йода и последующее удаление его из пор не влияет на кристалличность соединений, что позволяет использовать их многократно. Сохранение структуры соединений **18a** и **21a** при сорбции йода делает эти соединения потенциально применимыми в качестве материалов для улавливания паров йода. Учитывая практически нулевую адсорбцию азота, соединения могут быть использованы для селективного улавливания йода из атмосферного воздуха и хранения в абсорбированном состоянии в течение длительного времени. Наблюдаемый период хранения паров внутри каркасов почти в три раза превосходит период полураспада I-131 (8 суток). Это свойство может быть использовано для развития эффективных способов удаления радиоактивных загрязняющих агентов путем их улавливания с помощью пористых МОКП и безопасное хранение внутри каркаса до полного распада.

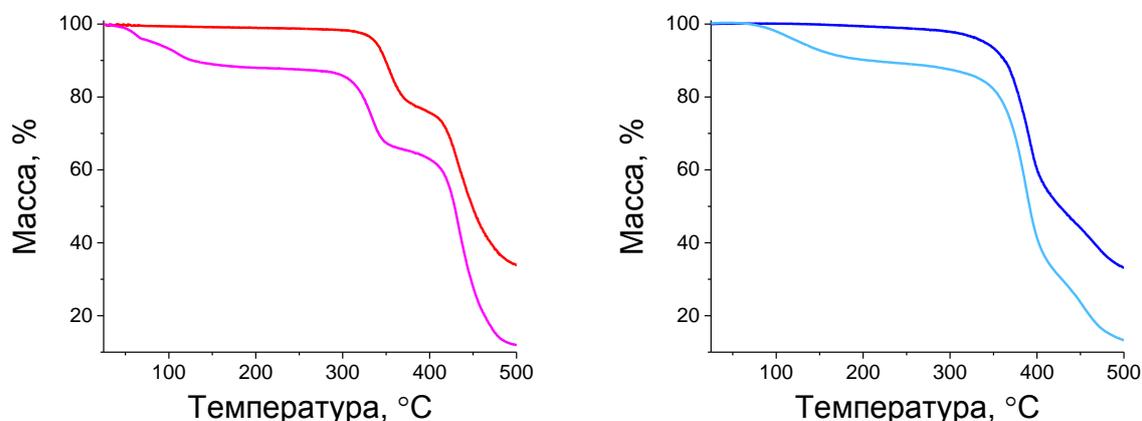


Рис. 112. Кривые ТГ для активированных соединений **18a** (красный) (слева) и **21a** (синий) (справа) и соответствующих им образцов с сорбированным йодом (розовый и голубой соответственно)

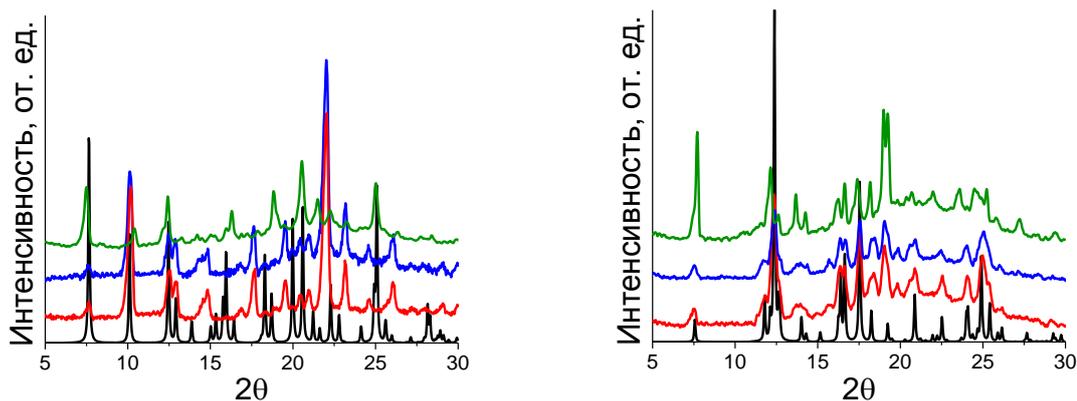


Рис. 113. Сравнение вычисленной порошковой дифрактограммы (черная кривая) с экспериментальными кривыми для свеже синтезированного соединения (красная кривая), образцов с сорбированным йодом (синяя кривая) и образцов после удаления йода вымачиванием в метаноле (зеленая кривая) для соединений **18** (слева) и **21** (справа)

Соединения **17**, **18**, и **20**, **21** содержат один и тот же 4,4'-стильбендикарбоксилат в качестве мостикового лиганда, но отличаются длиной азотного лиганда и степенью взаимопроростания. Известно, что стильбен и его производные демонстрируют зависимость твердотельных люминесцентных свойств от геометрического взаимного расположения молекул вокруг. Квантовый выход люминесценции стильбена обычно не показывает высоких значений из-за наличия безызлучательного пути распада [167]. Когда такой механизм подавлен, квантовый выход теоретически может достигать 100 %. В литературе описаны множество попыток иммобилизации производных стильбена: увеличение вязкости среды [168], размещение в порах цеолитов и МОКП [169, 170], закрепление на антителах [171], и синтетическая модификация для предотвращения перехода этиленового мостика в цис-конфигурацию [172, 173]. Интенсивно окрашенные кристаллические образцы соединений кобальта **19** и **22** не имеют спектров люминесценции в исследуемом диапазоне длин волн. Таким образом, интересно исследовать то, как влияет расположение 4,4'-стильбендикарбоксилатных лигандов в жестких координационных полимерах **17**, **18**, **20**, **21** на фотофизические свойства производного стильбена.

Твердотельные люминесцентные спектры всех четырех соединений были получены при длине возбуждения $\lambda_{ex} = 390$ нм. Форма спектра испускания во всех случаях очень схожа со спектром испускания свободного лиганда с несколькими максимумами на 410, 445 и 465 и широким пиком на 500 нм (рис. 114). Этот факт доказывает, что люминесцентные свойства соединений **17**, **18**, **20**, **21** имеют преимущественно лиганд-центрированную природу.

Интенсивность люминесценции соединений зависит от катиона металла и длины алкильного мостика имидазолильного лиганда, входящих в структуру соединения. В случае люминесценции соединений цинка и кадмия (табл. 7), цинк-содержащий координационный полимер **18** демонстрирует более высокий квантовый выход в сравнении с изоструктурным кадмий-содержащим аналогом **17**, а в случае пары изоретикулярных соединений **20** и **21**, кадмий-содержащий каркас с координированной молекулой ДМФА **20**, демон-

стрирует более высокое значение квантового выхода в сравнении цинк-содержащим соединением **21**. Эта разница может быть объяснена наличием координированной молекулы ДМФА в качестве дополнительного фактора, придающего жесткость получаемому каркасу. Увеличение длины имидазолильного лиганда ведет к снижению значения квантового выхода в обеих сериях изоретикулярных соединений независимо от катиона металла. На физические свойства полученных соединений большое влияние оказывают невалентные взаимодействия имидазолильных колец с стильбендикарбоксилатными лигандами. Только в структуре соединения **18** СН₂-группы алкильного мостика лиганда слабо взаимодействуют с π-системой бензольных колец стильбендикарбоксилатных лигандов, напрямую влияя на электронные свойства люминесцентного центра. Формирование структуры координационного полимера **18** увеличивает значение квантового выхода люминесценции свободной 4,4'-стильбендикарбоновой кислоты почти в два раза.

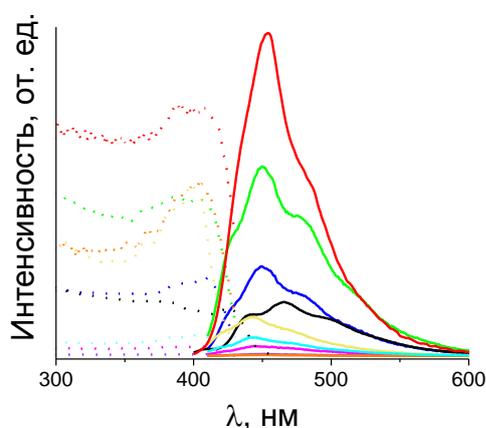


Рис. 114. Спектры испускания (сплошные линии) и возбуждения (пунктирные линии) для соединений **17** (синий), **18** (красный), **20** (розовый) и **21** (желтый), их активированные формы (сиреневый, зеленый, оранжевый и бирюзовый, соответственно) и H₂sdc (черный). Длина волны возбуждения $\lambda_{Ex} = 390$ нм

Т а б л и ц а 7

Квантовые выходы свежесинтезированных соединений, активированных образцов и свободной стильбендикарбоновой кислоты

Соединение	Свежесинтезированный образец, QY, %	Активированный образец, QY, %
17	57	36
17	82	71
20	53	44
21	40	22
H₂sdc	46	—

Значение квантового выхода, полученное для соединения **18**, находится среди рекордных значений, полученных для опубликованных ранее люминесцентных материалов. Такой высокий квантовый выход является достаточно редким свойством для МОКП мате-

риалов, и является следствием синергического эффекта от металлического центра и лигандов полученных мультифункциональных координационных полимеров.

Таким образом, гибкость и структурная адаптивность длинных имидазолильных лигандов приводит к многократно взаимопроросшим металл-органическим структурам, в которых, тем не менее, остается достаточно свободного пространства для включения молекул растворителя. Более того, высокая степень взаимопрорастания, в конечном счете, приводит к увеличению структурной жесткости каркаса, который проявляет обратимую сорбцию газов и другие интересные функциональные свойства.

В заключении, семейство мультифункциональных МОКП материалов получено и охарактеризовано в ходе проведенной работы. Используя совместное влияние металлических центров, имидазолильных лигандов и стильбендикарбоксилата получены соединения, демонстрирующие яркую люминесценцию с высокими квантовыми выходами. Увеличение значения квантового выхода происходит из-за эффекта координации к металлу. Обладая перманентной пористостью, соединения способны сорбировать и хранить различные газы и токсичные пары I₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанные в диссертации результаты демонстрируют их широкие перспективы и важный прикладной потенциал, относящийся к получению химически и термически устойчивых микропористых сорбентов, их селективным сорбционными свойствами, люминесценции. Представляется целесообразным продолжение проводимых исследований с целью более глубокого фундаментального изучения механизмов, процессов и явлений (например, природы гистерезиса), а также функционального потенциала (например, получение сорбентов с более высокими значениями селективной сорбции или люминесцентного отклика). Расширение круга гетероциклических лигандов, используемых для синтеза новых МОКП, является перспективным развитием данной работы в синтетическом плане.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза, получены и охарактеризованы физико-химическими методами 22 новых металл-органических координационных полимера (МОКП) с использованием гетероциклических лигандов на основе фурана, имидазола, пиразина, пиридина. Кристаллическое строение всех соединений определено методами монокристаллической и порошковой рентгеновской дифракции. Для ряда соединений была доказана их перманентная пористость, изучены сорбционные свойства по отношению к различным газам и летучим веществам, а также исследованы люминесцентные свойства.
2. Рассчитаны факторы селективности (SF) для бинарных газовых смесей CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 по различным моделям для соединений $[\text{Sc}(\text{Hpzc})(\text{pzc})]$, $[\text{Mn}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2]$, $[\text{Mg}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2]$. Показано, что $[\text{Sc}(\text{Hpzc})(\text{pzc})]$ обладает высокой селективностью сорбции CO_2 по отношению к смеси CO_2/N_0 ($\text{SF} > 400$ при 273K), что является одним из наиболее высоких значений, известных в литературе для МОКП.
3. Обнаружено существенное различие в сорбционных свойствах изоструктурных соединений $[\text{Mn}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2]$ и $[\text{Mg}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2]$ по отношению в CO_2 . Каркас на основе Mn(II) показал ступенчатую форму изотерм сорбции и близкую к рекордной по размеру петлю гистерезиса между кривыми сорбции и десорбции. С помощью комплекса физико-химических и теоретических методов показано, что для соединения $[\text{Mn}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2]$ при 195K значительный вклад в сорбцию молекул CO_2 вносят взаимодействия «гость»-каркас, а для $[\text{Mg}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2]$ доминирующее влияние оказывают взаимодействия «гость»-«гость».
4. Для скандий(III)-органических каркасов продемонстрирована высокая термическая и гидролитическая устойчивость. По данным ТГА соединение $[\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fdc})_3]$ претерпевает необратимый термолиз при температурах выше 300°C . По данным РФА соединение $[\text{Sc}(\text{Hpzc})(\text{pzc})]\cdot\text{DMF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ сохраняет структуру в водных растворах в широком диапазоне pH от 1,5 до 12 в течение недели. Показано, что гидролитическая устойчивость скандий(III)-органических координационных полимеров связана с их условиями синтеза и строением.
5. Для серии смешанно-лигандных металл-органических координационных полимеров $[\text{M}(\text{L})(\text{xdc})]$ (L – гибкий бис-имидазолильный лиганд, xdc – терефталат или стильбендикарбоксилат) показано предпочтительное образование алмазоподобных взаимопросших структур, где степень взаимопросхания определяется длиной гибкого лиганда L. Показано что микропористое соединение $[\text{Zn}(\text{bImH})(\text{sdC})]$ может сорбировать до 15 % (по массе) I_2 и удерживать в течение трех недель при комнатной температуре до 87,5 % от сорбированного.
6. Для соединений $[\text{M}(\text{L})(\text{xdc})]$ с $\text{M} = \text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$ обнаружено, что спектры люминесценции имеют лиганд-центрированную природу, причем соотношения интенсивностей компонент спектра зависит от длины алкильного мостика лиганда L. Обнаружена люминесценция для систем $[\text{M}(\text{bImB})(\text{sdC})]$ и $[\text{M}(\text{bImH})(\text{sdC})]$ с высоким значением квантового выхода до $\text{QY} = 82\%$, что связано с повышением структурной жесткости стерического окружения стильбендикарбоксилатного аниона при образовании взаимопросших структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raziell Alvarez J., Peralta R. F., Balmaseda J., Gonzalez-Zamora E., Ibarra I. A. Water adsorption properties of a Sc(III) porous coordination polymer for CO₂ capture applications // *Inorg. Chem. Front.* – 2015. – V. 2, No. 12. – P. 1080–1084.
2. Lara-Garcia H. A., Gonzalez M. R., Gonzalez-Estefan J. H., Sanchez-Camacho P., Lima E., Ibarra I. A. Removal of CO₂ from CH₄ and CO₂ capture in the presence of H₂O vapour in NOTT-401 // *Inorg. Chem. Front.* – 2015. – V. 2, No. 5. – P. 442–447.
3. Gonzalez M. R., Gonzalez-Estefan J. H., Lara-Garcia H. A., Sanchez-Camacho P., Basaldella E. I., Pfeiffer H., Ibarra I. A. Separation of CO₂ from CH₄ and CO₂ capture in the presence of water vapour in NOTT-400 // *New J. Chem.* – 2015. – V. 39, No. 4. – P. 2400–2403.
4. Feng D., Liu T., Su J., Bosch M., Wei Z., Wan W., Yuan D., Chen Y., Wang X., Wang K., Lian X., Gu Z., Park J., Zou X., Zhou H. Stable metal-organic frameworks containing single-molecule traps for enzyme encapsulation // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6. – No. 5979.
5. Sears J. M., Boyle T. J. Structural properties of scandium inorganic salts // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – V. 340. – P. 154–171.
6. Cotton S. A., Recent advances in the chemistry of scandium // *Polyhedron* – 1999. – V. 18, No. 65. – P. 1691–1715.
7. Meehan P. R., Aris D. R., Willey G. R. Structural chemistry of Sc(III): an overview // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – V. 181. – P. 121–145.
8. Bull I., Wheatley P. S., Lightfoot P., Morris R. E., Sastre E., Wright P. A. Synthesis and crystal structure of the first scandium-containing open framework solid // *Chem. Commun.* – 2002. – V. 0, No. 11. – P. 1180–1181.
9. Bull I., Young V., Teat S. J., Peng L., Grey C. P., Parise J. B. Hydrothermal synthesis and structural characterization of four scandium phosphate frameworks // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15, No. 20. – P. 3818–3825.
10. Lu J., Schlueter J. A., Geiser U. Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new inorganic/organic hybrid of scandium sulfate: (H₂en)Sc₂(SO₄)₄·(H₂O)_{0.72} // *J. Solid State Chem.* – 2006. – V. 179, No. 5. – P. 1559–1564.
11. Miller S. R., Lear E., Gonzalez J., Slawin A. M. Z., Wright P. A., Guillou N., Ferey G. Synthesis and structure of the framework scandium methylphosphonates ScF(H₂O)CH₃PO₃ and NaSc(CH₃PO₃)₂·0.5H₂O // *Dalton Trans.* – 2005. – V. 0, No. 20. – P. 3319–3325.
12. Miller S. R., Slawin A. M. Z., Wormald P., Wright P. A. Hydrothermal synthesis and structure of organically templated chain, layered and framework scandium phosphates // *J. Solid State Chem.* – 2005. – V. 178, No. 6. – P. 1738–1752.
13. Park H., Bull I., Peng L., Young V. G., Grey C. P., Parise J. B. Synthesis and structure determination of a new organically template scandium fluorophosphates framework and its indium analogue // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16, No. 25. – P. 5350–5356.
14. Petrosyants S.P., Ilyukhin A. B., Sukhorukov A. Yu. Coordination polymers of scandium sulfate. Crystal structures of (H₂Bipy)[Sc(H₂O)(SO₄)₂]·2H₂O and (H₂Bipy)[HSO₄]₂ // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2005. – V. 31, No. 8. – P. 545–551.
15. Riou D., Fayon F., Massiot D. Hydrothermal synthesis, structure determination, and solid-state NMR study of the first organically templated scandium phosphate // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14, No. 5. – P. 2416–2420.

16. Petrosyants S. P. Coordination polymers of indium, scandium, and yttrium // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 58, No. 13. – P. 1605–1624.
17. Monge A., Gandara F., Gutierrez-Puebla E., Snejko N. Lanthanide, Y and Sc MOFs: where amazing crystal structures meet outstanding material properties // *CrystEngComm* – 2011. – V. 13, No. 16. – P. 5031–5044.
18. Gu Y., Ogawa C., Kobayashi J., Mori Y., Kobayashi S. A heterogeneous silica-supported scandium/ionic liquid catalyst system for organic reactions in water // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45, No. 43. – P. 7217–7220.
19. Karimi B., Ma'Mani L. A highly efficient and recyclable silica-based scandium(III) interphase catalyst for cyanosilylation of carbonyl compounds // *Org. Lett.* – 2004. – V. 6, No. 26. – P. 4813–4815.
20. Khan N. A., Jung S. H. Scandium-triflate/metal–organic frameworks: remarkable adsorbents for desulfurization and denitrogenation // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54, No. 23. – P. 11498–11504.
21. Evans D. A., Wu J. Enantioselective syn-selective scandium-catalyzed ene reactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127, No. 22. – P. 8006–8007.
22. Nagayama S., Kobayashi S. A novel polymer-supported scandium catalyst which shows high activity in water // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – V. 39, No. 3. – P. 567–569.
23. Olmos A., Alix A., Sommer J., Pale P. Sc^{III}-doped zeolites as new heterogeneous catalysts: Mukaiyama aldol reaction // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15, No. 42. – P. 11229–11234.
24. Kobayashi S. Scandium triflate in organic synthesis // *Eur. J. Org. Chem.* – 1999. – V. 1999, No. 1. – P. 15–27.
25. Tsuchimoto T., Tobita K., Hiyama T., Fukuzawa S. Scandium(III) triflate-catalyzed Friedel-Crafts alkylation reactions // *J. Org. Chem.* – 1997. – V. 62, No. 20. – P. 6997–7005.
26. McDonagh C., O'Leary P. Electrostatically immobilised BOX and PYBOX metal catalysts: application to ene reactions // *Tetrahedron Lett.* – 2009. – V. 50, No. 9. – P. 979–982.
27. Kobayashi S. Rare earth metal trifluoromethanesulfonates as water-tolerant Lewis acid catalysts in organic synthesis // *Synlett* – 1994. – V. 1994, No. 9. – P. 689–701.
28. Barrett A. G. M., Braddock D. C. Scandium(III) or lanthanide(III) triflates as recyclable catalysts for the direct acetylation of alcohols with acetic acid // *Chem. Commun.* – 1997. – V. 0, No. 4. – P. 351–352.
29. Guseinova M. K., Antyshkina A. S., Porai-Koshits M. A. X-ray structural study of scandium formate // *J. Struct. Chem.* – 1969. – V. 9, No. 4. – P. 926–930.
30. Hasek J., Ondracek J., Karen P., Bauer J. The crystal and molecular structure of scandium formate // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1990. – V. 55. – P. 426–434.
31. Ilyukhin A. B., Petrosyants S. P. The rhombohedral polymorph of scandium formate // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* – 2004. – V. 60, No. 2. – P. m151–m152.
32. Fuchs R., Strahle J. Die kristallstruktur von Sc(CH₃COO)₃, ein Metal(III) acetat mit kettenstruktur // *Z. Naturforsch.* – 1984. – V. 39b. – P. 1662–1663.
33. Cepeda J., Perez-Yanez S., Beobide G., Castillo O., Luque A., Wright P. A., Sneddon S., Ashbrook S. E. Exploiting synthetic conditions to promote structural diversity within the scandium(III)/pyrimidine-4,6-dicarboxylate system // *Cryst. Growth Des.* – 2015. – V. 15, No. 5. – P. 2352–2363.

34. Sugita Y., Ohki Y., Suzuki Y., Ouchi A. the crystal structure and molecular structure of the scandium(III) and yttrium(III) chloroacetates, $[\text{Sc}(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)_3]_n$ and $[\text{Y}_3(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)_9(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1987. – V. 60, No. 9. – P. 3441–3443.
35. Yan C., Zhang Y., Li B., Jin T., Xu G. Coordination chemistry of scandium – 1. Synthesis and crystal structure of scandium six-coordinate glycine complex $[\text{Sc}_2(\text{Gly})_6(\text{ClO}_4)_6]_n$ // *Polyhedron* – 1996. – V. 15, No. 17. – P. 2895–2899.
36. Mahe N., Audebrand N. Structure and thermal behavior of $\text{ScK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{InRb}_{1-x}(\text{H}_3\text{O})_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$: Two members of a family of open-framework oxalates with isotypic helical structures and zeolite-like properties // *Solid State Sci.* – 2006. – V. 8, No. 8. – P. 988–999.
37. Perles J., Iglesias M., Ruiz-Valero C., Snejko N. First high thermally stable organo-inorganic 3D polymer scandium derivative as a heterogeneous Lewis acid catalyst // *Chem. Commun.* – 2003. – V. 0, No. 3. – P. 346–347.
38. Perles J., Iglesias M., Ruiz-Valero C., Snejko N. Rare-earths as catalytic centres in organo-inorganic polymeric frameworks // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14, No. 17. – P. 2683–2689.
39. Gandara F., Gomez-Lor B., Iglesias M., Snejko N., Gutierrez-Puebla E., Monge A. A new scandium metal organic framework built up from octadecasil zeolitic cages as heterogeneous catalyst // *Chem. Commun.* – 2009. – V. 0, No. 17. – P. 2393–2395.
40. Perles J., Iglesias M., Martin-Luengo M., Monge M. A., Ruiz-Valero C., Snejko N. Metal-organic scandium framework: useful material for hydrogen storage and catalysis // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17, No. 23. – P. 5837–2842.
41. Miller S.R., Wright P. A., Serre C., Loiseau T., Marrot J., Ferey G. A microporous scandium terephthalate, $\text{Sc}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$, with high thermal stability // *Chem. Commun.* – 2005. – V. 0, No. 30. – P. 3850–3852.
42. Mowat J. P. S., Miller S. R., Griffin J. M., Seymour V. R., Ashbrook S. E., Thompson S. P., Fairen-Jimenez D., Banu A., Duren T., Wright P. A. Structural chemistry, monoclinic-to-orthorhombic phase transition, and CO_2 adsorption behavior of the small pore scandium terephthalate, $\text{Sc}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$, and its nitro- and amino-functionalized derivatives // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50, No. 21. – P. 10844–10858.
43. Miller S. R., Wright P. A., Devic T., Serre C., Ferey G., Llewellyn P. L., Denoyel R., Gaberova L., Filinchuk Y. Single crystal X-ray diffraction studies of carbon dioxide and fuel-related gases adsorbed on the small pore scandium terephthalate metal organic framework, $\text{Sc}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$ // *Langmuir* – 2009. – V. 25, No. 6. – P. 3618–3626.
44. Pillai R. S., Benoit V., Orsi A., Llewellyn P. L., Wright P. A., Maurin G. Highly selective CO_2 capture by small pore scandium-based metal-organic frameworks // *J. Phys. Chem. C* – 2015. – V. 119, No. 41. – P. 23592–23598.
45. Greenaway A., Gonzalez-Santiago B., Donaldson P. M., Frogley M. D., Cinque G., Sotelo J., Moggach S., Shitko E., Brandani S., Howe R. F., Wright P. A. In situ synchrotron IR microspectroscopy of CO_2 adsorption on single crystals of the functionalized MOF $\text{Sc}_2(\text{BDC-NH}_2)_3$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53, No. 49. – P. 13483–13487.
46. Sotelo J., Woodall C. H., Allan D. R., Gregoryanz E., Howie R. T., Kamenev K. V., Probert M. R., Wright P. A., Moggach S. A. Locating gases in porous materials: cryogenic

- loading of fuel-related gases into a Sc-based metal–organic framework under extreme pressures // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54, No. 45. – P. 13332–13336.
47. Graham A. J., Banu A., Duren T., Greenaway A., McKellar S. C., Mowat J. P. S., Ward K., Wright P. A., Moggach S. A. Stabilization of scandium terephthalate MOFs against reversible amorphization and structural phase transition by guest uptake at extreme pressure // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136, No. 24. – P. 8606–8613.
 48. McKellar S. C., Sotelo J., Mowat J. P. S., Wright P. A., Moggach S. A. Perfluorocarbon liquid under pressure: a medium for gas delivery // *CrystEngComm* – 2016. – V. 18, No. 8. – P. 1273–1276.
 49. McKellar S. C., Sotelo J., Greenaway A., Mowat J. P. S., Kvam O., Morrison C. A., Wright P. A., Moggach S. A. Pore shape modification of a microporous metal–organic framework using high pressure: accessing a new phase with oversized guest molecules // *Chem. Mater.* – 2016. – V. 28, No. 2. – P. 466–473.
 50. Ibarra I. A., Lin X., Yang S., Blake A. J., Walker G. S., Barnett S. A., Allan D. R., Champness N. R., Hubberstey P., Schroder M., Structures and H₂ adsorption properties of porous scandium metal–organic frameworks // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16, No. 46. – P. 13671–13679.
 51. Mowat J. P. S., Miller S. R., Slawin A. M. Z., Seymour V. R., Ashbrook S. E., Wright P. A. Synthesis, characterisation and adsorption properties of microporous scandium carboxylates with rigid and flexible frameworks // *Microp. Mesop. Mater.* – 2011. – V. 142, No. 1. – P. 322–333.
 52. Serre C., Millange F., Surble S., Ferey G. A route to the synthesis of trivalent transition-metal porous carboxylates with trimeric secondary building units // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43, No. 46. – P. 6285–6289.
 53. Surble S., Serre C., Mellot-Draznieks C., Millange F., Ferey G. A new isoreticular class of metal-organic-frameworks with the MIL-88 topology // *Chem. Commun.* – 2006. – V. 0, No. 3. – P. 284–286.
 54. Serre C., Mellot-Draznieks C., Surble S., Audebrand N., Filinchuk Y., Ferey G. Role of solvent-host interactions that lead to very large swelling of hybrid frameworks // *Science* – 2007. – V. 315, No. 5820. – P. 1828–1831.
 55. Horcajada P., Salles F., Wuttke S., Devic T., Heurtaux D., Maurin G., Vimont A., Daturi M., David O., Magnier E., Stock N., Filinchuk Y., Popov D., Riekel C., Ferey G., Serre C. How linker's modification controls swelling properties of highly flexible iron(III) dicarboxylates MIL-88 // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, No. 44. – P. 17839–17847.
 56. Murray L. J., Dinca M., Long J. R. Hydrogen storage in metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38, No. 5. – P. 1294–1314.
 57. Dierzel P. D., Blom R., Fjellvag H. A scandium coordination polymer constructed from trimeric octahedral building blocks and 2,5-dihydroxyterephthalate // *Dalton Trans.* – 2006. – V. 0, No. 17. – P. 2055–2057.
 58. Mitchell L., Gonzalez-Santiago B., Mowat J. P. S., Gunn M. E., Williamson P., Aceri N., Clarke M. L., Wright P. A. Remarkable Lewis acid catalytic performance of the scandium trimesate metal organic framework MIL-100(Sc) for C–C and C=N bond-forming reactions // *Catal. Sci. Technol.* – 2013. – V. 3, No. 17. – P. 606–617.
 59. Barthelet K., Marrot J., Ferey G., Riou D. V^{III}(OH){O₂C–C₆H₄–CO₂}·(HO₂C–C₆H₄–CO₂H)_x(DMF)_y(H₂O)_z (or MIL-68), a new vanadocarboxylate with a large pore hybrid to-

- pology : reticular synthesis with infinite inorganic building blocks? // *Chem. Commun.* – 2004. – V. 0, No. 5. – P. 520–521.
60. Volkringer C., Meddouri M., Loiseau T., Guillou N., Marrot J., Férey G., Haouas M., Taulelle F., Audebrand N., Latroche M. The Kagome topology of the gallium and indium metal-organic framework types with a MIL-68 structure: synthesis, XRD, solid-state NMR characterizations, and hydrogen adsorption // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47, No. 24. – P. 118892–11901.
 61. Serre C., Millange F., Thouvenot C., Nogues M., Marsolier G., Louer D., Férey G. Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, No. 45. – P. 13519–13526.
 62. Millange F., Serre C., Férey G. Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first Cr^{III} hybrid inorganic–organic microporous solids: $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x$ // *Chem. Commun.* – 2002. – V. 0, No. 8. – P. 822–823.
 63. Loiseau t., Serre S., Huguenard C., Fink G., Taulelle F., Henry M., Bataille T., Férey G. A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration // *Chem. Eur. J.* – 2004. – V. 10, No. 6. – P. 1373–1382.
 64. Chen L., Mowat J. P. S., Fairen-Jimenez D., Morrison C. A., Thompson S. P., Wright P. A., Duren T. Elucidating the breathing of the metal–organic framework MIL-53(Sc) with ab initio molecular dynamics simulations and in situ X-ray powder diffraction experiments // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135, No. 42. – P. 15763–15773.
 65. Yot P. G., Yang K., Guillern V., Ragon F., Dmitriev V., Parisiades P., Elkaim E., Devic T., Horcajada P., Serre C., Stock N., Mowat J. P.S., Wright P. A., Férey G., Maurin G. Impact of the metal centre and functionalization on the mechanical behaviour of MIL-53 metal–organic frameworks // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 2016, No. 27. – P. 4424–4429.
 66. Lian X., Miao T., Xu X., Zhang C., Yan B. Eu^{3+} functionalized Sc-MOFs: Turn-on fluorescent switch for ppb-level biomarker of plastic pollutant polystyrene in serum and urine and on-site detection by smartphone // *Biosens. Bioelectron.* – 2017. – V. 97. – P. 299–304.
 67. Li Y., Cui K., Li J., Zhu J., Wang X., Tian Y. The giant pore metal-organic frameworks of scandium carboxylate with MIL-100 and MIL-101 structures // *Chin. J. Inorg. Chem.* – 2011. – V. 27, No. 5. – P. 951–956.
 68. Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., Millange F. Crystallized frameworks with giant pores: are there limits to the possible? // *Acc. Chem. Res.* – 2005. – V. 38, No. 4. – P. 217–225.
 69. Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., Millange F., Dutour J., Surble S., Margiolaki I. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area // *Science* – 2005. – V. 309, No. 5743. – P. 2040–2042.
 70. Férey G., Serre C., Mellot-Draznieks C., Millange F., Surble S., Dutour J., Margiolaki I. A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43, No. 46. – P. 6296–6301.
 71. Llewellyn P. L., Bourrelly S., Serre C., Vimont A., Daturi M., Hamon L., De Weireld G., Chang J., Hong D., Hwang Y., Jung S., Férey G. High uptakes of CO_2 and CH_4 in meso-

- porous metal–organic frameworks MIL-100 and MIL-101 // *Langmuir* – 2008. – V. 24, No. 14. – P. 7245–7250.
72. Bhattacharjee S., Chen C. Ahn W. Chromium terephthalate metal–organic framework MIL-101: synthesis, functionalization, and applications for adsorption and catalysis // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4, No. 94. – P. 52500–52525.
 73. Kovalenko K. A., Fedin V. P. Mesoporous chromium(iii) oxoterephthalate MIL-101: modification and applications // *Russ. Chem. Bull.* – 2016. – V. 65, No. 6. – P. 1406–1417.
 74. Maksimchuk N. V., Kholdeeva O. A., Kovalenko K. A., Fedin V. P. MIL-101 supported polyoxometalates: Synthesis, characterization, and catalytic applications in selective liquid-phase oxidation // *Isr. J. Chem.* – 2011. – V. 51, No. 2. – P. 281–289.
 75. Janiak C., Vieth J. K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs) // *New. J. Chem.* – 2010. – V. 34, No. 11. – P. 2366–2388.
 76. Arean C. O., Cabello C. P., Palomino G. T. Infrared spectroscopic and thermodynamic study on hydrogen adsorption on the metal organic framework MIL-100(Sc) // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – V. 521. – P. 104–106.
 77. Gallis D. F. S., Chapman K. W., Rodriguez M. A., Greathouse J. A., Parkes M. V., Nenoff T. M. Selective O₂ Sorption at Ambient Temperatures via Node Distortions in Sc-MIL-100 // *Chem. Mater.* – 2016. – V. 28, No. 10. – P. 3327–3336.
 78. Cabello C. P., Gomez-Pozuelo G., Opanasenko M., Natchigall P., Cejka J. Metal–organic frameworks M-MOF-74 and M-MIL-100: comparison of textural, acidic, and catalytic properties // *ChemPlusChem* – 2016. – V. 81, No. 8. – P. 828–835.
 79. Gomez-Pozuelo G., Cabello C. P., Opanasenko M., Horacek M., Cejka J. Superior activity of isomorphously substituted MOFs with MIL-100(M=Al, Cr, Fe, In, Sc, V) structure in the Prins reaction: impact of metal type // *ChemPlusChem* – 2017. – V. 82, No. 1. – P. 152–159.
 80. Mitchell L., Williamson P., Ehrlichova B., Anderson A. E., Seymour V. R., Ashbrook S. E., Acerbi N., Daniels L. M., Walton R. I., Clarke M. L., Wright P. A. Mixed-metal MIL-100(Sc,M) (M=Al, Cr, Fe) for Lewis acid catalysis and tandem C–C bond formation and alcohol oxidation // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20, No. 51. – P. 17185–17197.
 81. Ibarra I. A., Yang S., Lin X., Blake A. J., Rizkallah P. J., Nowell H., Allan D. R., Champness N. R., Hubberstey P., Schroder M. Highly porous and robust scandium-based metal–organic frameworks for hydrogen storage // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47, No. 29. – P. 8304–8306.
 82. Ibarra I. A., Mace A., Yang S., Sun J., Lee S., Chang J., Laaksonen A., Schroder M., Zou X. Adsorption properties of MFM-400 and MFM-401 with CO₂ and hydrocarbons: selectivity derived from directed supramolecular interactions // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, No. 15. – P. 7219–7228.
 83. Zhang X., da Silva I., Godfrey H. G. W., Callear S. K., Sapchenko S. A., Cheng Y., Vitorica-Yrezabal I., Frogley M. D., Cinque G., Tang C. C., Giacobbe C., Dejoie C., Rudic S., Ramirez-Cuesta A. J., Denecke M. A., Yang S., Schroder M. Confinement of iodine molecules into triple-helical chains within robust metal–organic frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139, No. 45. – P. 16289–16296.

84. Zhai Q., Bu X., Mao C., Zhao X., Feng P. Systematic and dramatic tuning on gas sorption performance in heterometallic metal–organic frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138, No. 8. – P. 2524–2527.
85. Zhang L., Wang L., Wang P., Song T., Li D., Chen X. Three scandium compounds with unsaturated coordinative metal sites – structures and catalysis // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – V. 2015, No. 6. – P. 931–938.
86. Cao Y., Zhu Z., Wang L., Sun J., Chen X., Fan Y. $\text{Sc}_2(\text{pydc})_2$ unit based 1D, 2D and 3D metal–organic frameworks as heterogeneous Lewis acid catalysts for cyanosilylation // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44, No. 4. – P. 1942–1947.
87. Cepeda J., Balda R., Beobide G., Castillo O., Fernández J., Luque A., Pérez-Yáñez S., Román P., Vallejo-Sánchez D. Lanthanide(III)/pyrimidine-4,6-dicarboxylate/oxalate extended frameworks: a detailed study based on the lanthanide contraction and temperature effects // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50, No. 17. – P. 8437–8451.
88. Cepeda J., Perez-Yanez S., Beobide G., Castillo O., Goikolea E., Aguesse F., Garrido L., Luque A., Wright P. A. Scandium/alkaline metal–organic frameworks: adsorptive properties and ionic conductivity // *Chem. Mater.* – 2016. – V. 28, No. 8. – P. 2519–2528.
89. Cepeda J., Pérez-Yáñez S., Beobide G., Castillo O., Fischer M., Luque A., Wright P. A. Porous M^{II} /pyrimidine-4,6-dicarboxylate neutral frameworks: synthetic influence on the adsorption capacity and evaluation of CO_2 -adsorbent interactions // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20, No. 6. – P. 1554–1568.
90. Feng D., Liu T., Su J., Bosch M., Wei Z., Wan W., Yuan D., Chen Y., Wang X., Wang K., Lian X., Gu Z., Park J., Zou X., Zhou H. Stable metal-organic frameworks containing single-molecule traps for enzyme encapsulation // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6. – No. 5979.
91. Park J., Feng D., Zhou H. Structure-assisted functional anchor implantation in robust metal–organic frameworks with ultralarge pores // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137, No. 4. – P. 1663–1672.
92. Perles J., Snejko N., Iglesias M., Monge M. A. 3D scandium and yttrium arenedisulfonate MOF materials as highly thermally stable bifunctional heterogeneous catalysts // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19, No. 36. – P. 6504–6511.
93. D’Vries R. F., de la Pena-O’Shea V. A., Snejko N., Iglesias M., Gutierrez-Puebla E., Monge M. A. H_3O_2 bridging ligand in a metal–organic framework. Insight into the aqua-hydroxo \leftrightarrow hydroxyl equilibrium: a combined experimental and theoretical study // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135, No. 15. – P. 5782–5792.
94. Webb H. R., Hardie M. J., Raston C. L. Scandium(III) coordination polymers containing capsules based on two *p*-sulfonatocalix[4]arenes // *Chem. Eur. J.* – 2001. – V. 7, No. 16. – P. 3616–3620.
95. Long D., Hill R. J., Blake A. J., Champness N. R., Hubberstey P., Wilson C., Schroder M. Anion control over interpenetration and framework topology in coordination networks based on homoleptic six-connected scandium nodes // *Chem. Eur. J.* – 2005. – V. 11, No. 5. – P. 1384–1391.
96. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.34.49 (release 20-01-2011 CrysAlis171 .NET).
97. Bruker, Advanced X-ray Solutions, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2004
98. Sheldrick G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* – 2015. – V. 71, No. 1. – P. 3–8.

99. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* – 2015. – V. 71, No. 1. – P. 3–8.
100. Spek A. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* – 2015. – V. 71, No. 1. – P. 9–18.
101. Barsukova M. O., Samsonenko D. G., Sapianik A. A., Sapchenko S. A., Fedin V. P. Influence of synthetic conditions on the formation of thermally and hydrolytically stable Sc-based metal-organic frameworks // *Polyhedron.* – 2018. – doi:10.1016/j.poly.2018.01.031.
102. Kandiah M., Nilsen M. H., Usseglio S., Jakobsen S., Olsbye U., Tilset M., Larabi C., Quadrelli E. A., Bonino F., Lillerud K. P. Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22, No. 24. – P. 6632–6640.
103. Singh D., Nagaraja C. M. A luminescent 3D interpenetrating metal–organic framework for highly selective sensing of nitrobenzene // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43, No. 48. – P. 17912–17915.
104. Li H., Niu Z., Chen L., Jiang H., Wang Y., Cheng P. Three luminescent metal–organic frameworks constructed from trinuclear zinc(II) clusters and furan-2,5-dicarboxylate // *CrystEngComm* – 2015. – V. 17, No. 27. – P. 5101–5109.
105. Barsukova M., Sapchenko S., Fedin V. Synthesis, structure and sorption behavior of coordination polymers based on Sc(III) carboxylates // 2nd European conference on metal organic frameworks and porous polymers, Делфт, Нидерланды. – 2017. – PS1–084.
106. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* – 2015. – V. 87, No. 9. – P. 1051–1069.
107. Myers A. L., Prausnitz J. M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption // *AIChE J.* – 1965. – V. 11, No. 1. – P. 121–127.
108. Barsukova M., Sapchenko S., Fedin V. An unexpected sorption behavior in microporous metal-organic frameworks // 6th Asian conference on coordination chemistry, Мельбурн, Австралия. – 2017. P. 215.
109. Wei Y., Yu Y., Wu K. Highly stable five-coordinated Mn(II) polymer [Mn(Hbidc)]_n (Hbidc=1H-benzimidazole-5,6-dicarboxylate): crystal structure, antiferromagnetic property, and strong long-lived luminescence // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – V. 8, No. 7. – P. 2087–2089.
110. Bai Y., Gao H., Dang D., Gou X., An B., Shang W. A series of metal–organic frameworks based on polydentate Schiff-base ligands derived from benzil dihydrazone: synthesis, crystal structures and luminescent properties // *CrystEngComm* – 2010. – V. 12, No. 5. – P. 1422–1432.
111. Ju P., Jiang L., Lu T. A three-dimensional dynamic metal–organic framework with four-fold interpenetrating diamondoid networks and selective adsorption properties // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54, No. 13. – P. 6291–6295.
112. Bezuidenhout C. X., Smith V. J., Bhatt P. M., Esterhuysen C., Barbour L. J., Extreme carbon dioxide sorption hysteresis in open-channel rigid metal–organic frameworks // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54, No. 7. – P. 2079–2083.
113. Henke S., Scheemann A., Wutscher A., Fischer R. A. Directing the breathing behavior of pillared-layered metal–organic frameworks via a systematic library of functionalized link-

- ers bearing flexible substituents // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134, No. 22. – P. 9464–9474.
114. Dau P. V., Kim M., Garibay S. J., Munch F. H. L., Moore C. E., Cohen S. M. Single-Atom Ligand Changes Affect Breathing in an Extended Metal–Organic Framework // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51, No. 10. – P. 5671–5676.
 115. Hwang I. H., Bae J. M., Hwang Y., Kim H., Kim C., Huh S., Kim S., Kim Y. CO₂ selective dynamic two-dimensional Zn^{II} coordination polymer // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42, No. 44. – P. 15645–15649.
 116. Yang S., Lin X., Lewis W., Suyetin M., Bichoutskaia E., Parker J. E., Tang C. C., Allan D. R., Rizkallah P. J., Hubberstey P., Champness N. R., Thomas K. M., Blake A. J., Schroder M. A partially interpenetrated metal–organic framework for selective hysteretic sorption of carbon dioxide // *Nat. Mater.* – 2012. – V. 11. – P. 710–716.
 117. Wang J., Luo J., Zhao J., Li D., Li G., Huo Q., Liu Y. Assembly of two flexible metal–organic frameworks with stepwise gas adsorption and highly selective CO₂ adsorption luminescence // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14, No. 5. – P. 2375–2380.
 118. Saha R., Kumar S. {[Co₂(ndc)₂(bpee)₂](bpee)}: a 3D multifunctional MOF properties // *CrystEngComm* – 2012. – V. 14, No. 15. – P. 4980–4988.
 119. Orcajo G., Calleja G., Botas J. A., Wojtas L., Alkordi M. H., Sanchez-Sanchez M. Rationally designed nitrogen-rich metal–organic cube material: an efficient CO₂ adsorbent and H₂ confiner // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14, No. 2. – P. 739–746.
 120. Mulfort K. L., Farha O. K., Malliakas C. D., Kanatzidis M. G., Hupp J. T. An interpenetrated framework material with hysteretic CO₂ uptake // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16, No. 1. – P. 276–281.
 121. Mu B., Li F., Huang Y., Walton K. S. Breathing effects of CO₂ adsorption on a flexible 3D lanthanide metal–organic framework // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22, No. 20. – P. 10172–10178.
 122. Samsonenko D. G., Kim H., Sun Y., Kim G., Lee H., Kim K. Microporous magnesium and manganese formates for acetylene storage and separation // *Chem. Asian J.* – 2007. – V. 2, No. 4. – P. 484–488.
 123. Dybtsev D. N., Chun H., Yoon S. H., Kim D., Kim K. Microporous manganese formate: a simple metal–organic porous material with high framework stability and highly selective gas sorption properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126, No. 1. – P. 32–33.
 124. Sapchenko S. A., Dybtsev D. N., Samsonenko D. G., Belosludov R. V., Belosludov V. R., Kawazoe Y., Schroder M., Fedin V.P. Selective gas adsorption in microporous metal–organic frameworks incorporating urotropine basic sites: an experimental and theoretical study // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51, No. 73. – P. 13918–13921.
 125. Wang X., Dong Y., Zheng Y., Chen J. A Novel Five-Connected BN Topological Network Metal–Organic Framework Mn(II) Cluster Complex // *Cryst. Growth Des.* – 2007. – V. 7, No. 4. – P. 613–615.
 126. Zheng Y., Xu W., Zhu H., Lin J., Zhao L., Dong Y. New pyridine-2,4,6-tricarboxylato coordination polymers: Synthesis, crystal structures and properties // *CrystEngComm* – 2011. – V. 13, No. 7. – P. 2699–2708.
 127. Ren P., Chen P., Xu G., Chen Z. Novel (4² · 8⁴)(4³ · 6³)₂(4⁶ · 6³ · 8⁶)₂ topology network built up from the highly connective pyridine-2,4,6-tricarboxylate ligand // *Inorg. Chem. Commun.* – 2007. – V. 10, No. 7. – P. 836–838.

128. Барсукова М. О., Самсоненко Д. Г., Сапченко С. А., Дыбцев Д. Н., Федин В. П. Структурообразующая роль гетероциклических соединений в синтезе металл-органических координационных полимеров на основе кадмия(II) // Изв. АН. Серия химич. – 2017. – V. 8. – P. 1472–1477.
129. Li B., Dong M., Fan H., Feng C., Zang S., Wang L. Halogen···halogen interactions in the assembly of high-dimensional supramolecular coordination polymers based on 3, 5-diiodobenzoic acid // Cryst. Growth Des. – 2014. – V. 14, No. 12. – P. 6325–6336.
130. Liu F., Hao H., Sun C., Lin X., Chen H., Huang R., Zheng L. Syntheses, structures, and photoluminescences of four Cd(II) coordination architectures based on 1-(4-pyridylmethyl)-2-methylimidazole and aromatic carboxylates: from one-dimensional chain to three-dimensional coordination architecture // Cryst. Growth Des. – 2012. – V. 12, No. 4. – P. 2004–2012.
131. Li M., Li D., O’Keeffe M., Yaghi O. M. Topological Analysis of Metal–Organic Frameworks with Polytopic Linkers and/or Multiple Building Units and the Minimal Transitivity Principle // Chem. Rev. – 2014. – V. 114, No. 2. – P. 1343–1370.
132. Xue M., Zhang Z., Xiang S., Jin Z., Liang C., Zhu G., Qiu S., Chen B. Selective gas adsorption within a five-connected porous metal–organic framework // J. Mater. Chem. – 2010. – V. 20, No. 19. – P. 3984–3988.
133. Yu M., Xie L., Liu S., Wang C., Cheng H., Ren Y., Yu Z. Photoluminescent metal-organic framework with hex topology constructed from infinite rod-shaped secondary building units and single *e,e-trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylic dianion // Inorg. Chim. Acta – 2007. – V. 360, No. 9. – P. 3108–3112.
134. Wu L., Chigan D., Yan L., Chen H. Metal organic frameworks with uni-, di-, and tri-nuclear Cd(II) SBU prepared from 1,3-bis(4-pyridyl)propane and different dicarboxylate ligands: syntheses, structures and luminescent properties // RSC Adv. – 2017. – V. 7, No. 10. – P. 5541–5548.
135. Wang L., Fan R., Wang P., Yang Y. Synthesis and structure of a novel blue luminescent coordination polymer possessing 3D network with mirror symmetry triple-interpenetrated sixteen-membered rings // Inorg. Chem. Commun. – 2012. – V. 23. – P. 54–58.
136. Tao W., Liu J., Zheng Y., Sun C. Synthesis, Crystal Structure and Properties Research of Zn/Cd Coordination Polymers Based on 4, 4'-Biphenyldicarboxylic acid // Chin. J. Inorg. Chem. – 2011. – No. 12. – P. 2419–2424.
137. Барсукова М. О., Самсоненко Д. Г., Гончарова Т. В., Потапов А. С., Сапченко С. А., Дыбцев Д. Н., Федин В. П. Координационные полимеры с контролируемой размерностью на основе CuII и бисимидазольного мостикового лиганда // Изв. АН. Серия химич. – 2016. – V. 12. – P. 2914–2919.
138. Jin S., Wang D., Zheng Z., Chen J., Feng C., Ye X., Zhou Y. Syntheses and structural characterization of 1D chain and 1D ladder coordination polymers assembled from exobidentate imidazolyl ligands // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2010. – V. 636, No. 8. – P. 1617–1624.
139. Dai M., Yang Z., Ni C., Yu H., Chen Y., Li H., Ren Z., Lang J. Temperature effect-driven assembly of [Cu_nX_n]-based coordination polymers from CuX and 1,4-bis(imidazol-1-yl)butane // Inorg. Chem. Commun. – 2014. – V. 40. – P. 205–210.

140. Li X., Gu Y., Deng X., Zhao K., Jin L. Effect of anions on architectures of transition metal complexes with 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-yl)butane // *CrystEngComm* – 2011. – V. 13, No. 22. – P. 6665–6673.
141. Barsukova M., Goncharova T., Samsonenko D., Dybtsev D., Potapov A. Synthesis, crystal structure, and luminescent properties of new zinc(II) and cadmium(II) metal-organic frameworks based on flexible bis(imidazol-1-yl)alkane ligands // *Crystals*, 2016, V. 6. № 10, 132.
142. Wang X., Qin C., Wang E., Su Z., Xu L., Batten S. R. An unprecedented eight-connected self-penetrating network based on pentanuclear zinc cluster building blocks // *Chem. Commun.* – 2005. – V. 0, No. 38. – P. 4789–4791.
143. Qiblawi S. H., Sposato L. K., LaDuca R. L. Chain, layer, and self-penetrated copper di-pyridylamine coordination polymers with conformationally flexible ring-based dicarboxylate ligands // *Inorg. Chim. Acta* – 2013. – V. 407. – P. 297–305.
144. Wang D., Zhang L., Li G., Huo Q., Liu Y. Luminescent MOF material based on cadmium(II) and mixed ligands: application for sensing volatile organic solvent molecules // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5, No. 23. – P. 18087–18091.
145. Farnum G. A., Lucas J. S., Wang C. Y., LaDuca R. L. Luminescent cadmium and zinc diphenate coordination polymers containing pyridyl-piperazine type ligands: Grids, diamondoid lattices, and a rare 4-connected net // *Inorg. Chim. Acta* – 2011. – V. 368, No. 1. – P. 84–95.
146. Yang P., Li B., Wang Y., Gu W., Liu X. Synthesis, structure, and luminescence properties of zinc(II) and cadmium(II) complexes containing the flexible ligand of 3,3'-thiodipropionic acid // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2008. – V. 634, No. 6–7. – P. 1221–1224.
147. Bushuev M. B., Selivanov B. A., Pervukhina N. V., Naumov D. Y., Rakhmanova M. I., Sheludyakova L. A., Tikhonov A. Y., Larionov S. V. Luminescent zinc(II) and cadmium(II) complexes based on 2-(4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-yl)pyridine and 2-(1-hydroxy-4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-yl)pyridine // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2012. – V. 82, No. 11. – P. 1859–1868.
148. Heine J., Muller-Buschbaum K., Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42, No. 24. – P. 9232–9242.
149. Sapchenko S. A., Dybtsev D. N., Samsonenko D. G., Fedin V. P. Synthesis, crystal structures, luminescent and thermal properties of two new metal-organic coordination polymers based on zinc(II) carboxylates // *New J. Chem.* – 2010. – V. 34, No. 11. – P. 2445–2450.
150. Wei G., Yang J., Ma J., Liu Y., Li S., Zhang L. Syntheses, structures and luminescent properties of zinc(II) and cadmium(II) coordination complexes based on new bis(imidazolyl)ether and different carboxylate ligands // *Dalton Trans.* – 2008. – V. 0, No. 23. – P. 3080–3092.
151. Zheng L., Zhao S., Liu L., Li K., Li B., Wu B. Syntheses, structures and luminescence of two cadmium entangled coordination polymers based on bis(imidazole) and biscarboxylate ligands // *Inorg. Chem. Commun.* – 2015. – V. 57. – P. 84–88.
152. Yao S., Sun X., Liu B., Krishna B., Li G., Huo Q., Liu Y. Two heterovalent copper-organic frameworks with multiple secondary building units: high performance for gas adsorption and separation and I₂ sorption and release // *J. Mater. Chem. A* – 2016. – V. 4, No. 39. – P. 15081–15087.

153. Duan J., Zou C., Li Q., Jin W. New luminescent porous coordination polymers with an acylamide-decorated linker for anion recognition and reversible I₂ accommodation // *CrystEngComm* – 2015. – V. 17, No. 43. – P. 8226–8230.
154. Mukherjee G., Biradha K. Dynamic layered coordination polymer: adsorption and separation of aromatics and I₂ by single crystals // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14, No. 8. – P. 3696–3699.
155. He J., Duan J., Shi H., Huang J., Huang J., Yu L., Zeller M., Hunter A. D., Xu Z. Immobilization of volatile and corrosive iodine monochloride (ICl) and I₂ reagents in a stable metal–organic framework // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53, No. 13. – P. 6837–6843.
156. Parshamoni S., Sanda S., Jena H. S., Konar S. Tuning CO₂ uptake and reversible iodine adsorption in two isorecticular MOFs through ligand functionalization // *Chem. Asian J.* – 2015. – V. 10, No. 3. – P. 653–660.
157. Zeng M., Yin Z., Tan Y., Zhang W., He Y., Kurmoo M. Nanoporous cobalt(II) MOF exhibiting four magnetic ground states and changes in gas sorption upon post-synthetic modification // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136, No. 12. – P. 4680–4688.
158. Chaudari A. K., Mukherjee S., Nagarkar S. S., Joarder B., Ghosh S. K., Bi-porous metal–organic framework with hydrophilic and hydrophobic channels: selective gas sorption and reversible iodine uptake studies // *CrystEngComm* – 2013. – V. 15, No. 45. – P. 9465–9471.
159. Liu Q., Ma J., Dong Y. Highly efficient iodine species enriching and guest-driven tunable luminescent properties based on a cadmium(II)-triazole MOF // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47, No. 25. – P. 7185–7187.
160. Svensson P. H., Kloo L. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide–iodine systems // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103, No. 5. – P. 1649–1684.
161. Sava D. F., Chapman K. W., Rodrigez M. A., Greathouse J. A., Crozier P. S., Zhao H., Chupas P. J., Nenoff T. M. Competitive I₂ sorption by Cu-BTC from humid gas streams // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25, No. 13. – P. 2591–2596.
162. Brunet G., Safin D. A., Aghaji M. Z., Robeyns K., Korobkov I., Woo T. K., Murugesu M. Stepwise crystallographic visualization of dynamic guest binding in a nanoporous framework // *Chem. Sci.* – 2017. – V. 8, No. 4. – P. 3171–3177.
163. Qian X., Zhu Z., Sun H., Ren F., Mu P., Liang W., Chen L., Li A. Capture and Reversible Storage of Volatile Iodine by Novel Conjugated Microporous Polymers Containing Thiophene Units // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2016. – V. 8, No. 32. – P. 21063–21069.
164. Mehlana G., Ramon G., Bourne S. A. A 4-fold interpenetrated diamondoid metal-organic framework with large channels exhibiting solvent sorption properties and high iodine capture // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2016. – V. 231. – P. 21–30.
165. Yin Z., Wang Q., Zeng M. Iodine release and recovery, influence of polyiodide anions on electrical conductivity and nonlinear optical activity in an interdigitated and interpenetrated bipillared-bilayer metal–organic framework // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134, No. 10. – P. 4857–4863.
166. Sun F., Yin Z., Wang Q., Sun D., Zeng M., Kurmoo M. Tandem postsynthetic modification of a metal–organic framework by thermal elimination and subsequent bromination: effects on absorption properties and photoluminescence // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V. 52, No. 17. – P. 4538–4543.

167. Saltiel J. Perdeuteriostilbene. The role of phantom states in the *cis-trans* photoisomerization of stilbenes // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – V. 89, No. 4. – P. 1036–1037.
168. Waldeck D. H., Photoisomerization dynamics of stilbenes // Chem. Rev. – 1991. – V. 91, No. 3. – P. 415–436.
169. Ramamurthy V., Caspar J. V., Corbin D. R., Eaton D. F., Kauffman J. S., Dybowski C. Modification of photochemical reactivity by zeolites: arrested molecular rotation of polyenes by inclusion in zeolites // J. Photochem. Photobiol., A – 1990. – V. 51, No. 2. – P. 259–263.
170. Semionova V. V., Glebov E. M., Korolev V. V., Sapchenko S. A., Samsonenko D. G., Fedin V. P. Photochemistry of supramolecular complex formed by *trans*-stilbene and the metal–organic coordination polymer net // Inorg. Chim. Acta – 2014. – V. 409, No. B. – P. 342–348.
171. Simeonov A., Matsushita M., Juban E. A., Thompson E. H. Z., Hoffman T. Z., Beuscher A. E., Taylor M. J., Wirsching P., Retting W., McCusker J. K., Stevens R. C., Millar D. P., Schultz P. G., Lerner R. A., Janda K. D. Blue-Fluorescent Antibodies // Science – 2000. – V. 290, No. 5490. – P. 307–313.
172. Oelgemoller M., Brem B., Frank R., Schneider S., Lenoir D., Hertkorn H., Origane Y., Lemmen P., Lex J., Inoue Y. Cyclic *trans*-stilbenes: synthesis, structural and spectroscopic characterization, photophysical and photochemical properties // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 – 2002. – V. 0, No. 10. – P. 1760–1771.
173. Saltiel J., Marinari A., Chang D. W. L., Mitchener J. C., Megarity E. D. Trans-*cis* photoisomerization of the stilbenes and a reexamination of the positional dependence of the heavy-atom effect // J. Am. Chem. Soc. – 1979. – V. 101, No. 11. – P. 2982–2996.

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение автор выражает искреннюю признательность и благодарность всем своим соавторам, коллективу лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН за помощь в подготовке статей и в повседневной работе. Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Дыбцеву Данилу Николаевичу за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов. Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по физико-химической характеристике образцов полученных металл-органических координационных полимеров. К.х.н. А. Богомякову (МТЦ, Новосибирск) за проведение магнитных исследований. Д.ф.-м.н. М. В. Федину и к.ф.-м.н. А. М. Шевелевой (МТЦ, Новосибирск) за проведение ЭПР. Проф. Р. В. Белослудову (Университет Тохоку) за проведение квантово-химических расчетов. Проф. А. С. Потапову (ТПУ, Томск) за предоставленные лиганды.