

*На правах рукописи*



ПАВЛОВ Дмитрий Игоревич

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ  
НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ  
2,1,3-БЕНЗОХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

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

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, доцент  
Потапов Андрей Сергеевич

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук

**Луценко Ирина Александровна**

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

кандидат химических наук

**Казанцев Максим Сергеевич**

ФГБУН Новосибирский институт органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова Сибирского Отделения Российской академии наук,  
заведующий лабораторией

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии  
наук, г. Нижний Новгород

Защита состоится 19 июня 2024 г. в 10:00  
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН  
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

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

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

Автореферат разослан 25 апреля 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это класс координационных соединений, которые построены на основе неорганических блоков (ионов металлов или кластеров ионов) и органических политопных лигандов. Эти соединения являются объектом пристального внимания исследователей на протяжении последних трех десятилетий. В первую очередь, это связано с чрезвычайной широтой проявляемых МОКП функциональных свойств, и, соответственно, их возможных областей применения. На основе МОКП предлагается создавать системы для хранения и разделения газов, катализа, измерения физических параметров среды (температуры, давления) или концентрации органических молекул и ионов металлов. Количество публикаций, посвященных исследованию МОКП, непрерывно растет, что свидетельствует об устойчивом интересе научного сообщества к этому классу соединений.

Одним из главных преимуществ МОКП является возможность тонкой настройки их свойств под требующие решения задачи. Это достигается за счет использования строительных блоков как неорганической, так и органической природы. Использование органических лигандов соответствующей длины, геометрии и содержащих необходимые заместители позволяет получать МОКП с заранее известным строением (топологией) и сорбционными свойствами. Например, включение очень полярных заместителей в структуру МОКП, как правило, улучшает адсорбционные свойства по отношению к полярным адсорбатам. Кроме того, заместители могут вступать в различные типы взаимодействия с гостевыми молекулами, что может проявляться в изменении физико-химических свойств каркаса в целом.

Люминесцентные металл-органические каркасы – подкласс МОКП, активные исследования которого были начаты несколько позже по сравнению с другими функциональными МОКП. Основным их применением является создание люминесцентных сенсоров для детектирования взрывоопасных, токсичных и загрязняющих веществ. Использование люминесцентных МОКП для создания люминесцентных сенсоров позволяет сделать процесс распознавания близких по свойствам молекул селективным, быстрым и простым. В связи с этим, разработка новых люминесцентных МОКП, проявляющих селективный отклик люминесценции, является актуальной задачей.

Одним из подходов к синтезу люминесцентных МОКП, проявляющих люминесцентные свойства и селективный отклик люминесценции, является использование люминесцентных органических лигандов, содержащих заместители, способные к специфическим взаимодействиям с какими-либо аналитами. Перспективными кандидатами на роль таких флуорофорных заместителей являются фрагменты 2,1,3-бензохалькогенадиазолов.

Производные 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, как правило, обладают превосходными люминесцентными свойствами и являются амфолитами, то есть способны взаимодействовать как с электроноизбыточными, так и с электрононедостаточными частицами.

Данная работа направлена на разработку методов синтеза, установление строения и исследование функциональных свойств новых МОКП, полученных с использованием лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов.

### **Степень разработанности темы исследования**

В литературе описано небольшое число примеров люминесцентных МОКП, построенных на основе лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. При этом абсолютное большинство работ посвящено производным 2,1,3-бензотиадиазола, в то время как о люминесцентных МОКП, содержащих остатки 2,1,3-бензоселенадиазола встречаются лишь единичные упоминания, а примеров люминесцентных МОКП, содержащих остатки 2,1,3-бензоксадиазола, нет вовсе. Кроме того, для люминесцентных МОКП на основе производных 2,1,3-бензотиадиазола существует ряд нерешенных проблем, таких как невысокая термическая и гидролитическая стабильность МОКП, недостаточно низкие пределы обнаружения, отсутствие селективности и другие.

**Цель диссертационной работы:** разработка подходов к синтезу люминесцентных МОКП на основе лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, обладающих способностью к люминесцентному детектированию вредных веществ.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- разработка методик синтеза новых лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, содержащих O-донорные или N-донорные заместители – карбоксильные группы и гетероциклические фрагменты;
- получение и установление кристаллических структур новых координационных полимеров на основе полученных лигандов;
- исследование люминесцентных свойств полученных МОКП, в том числе их способности к детектированию ионов металлов, антибиотиков, токсичных органических соединений;
- выявление взаимосвязей между особенностями строения и люминесцентными свойствами полученных МОКП.

### **Научная новизна**

1. На основе 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазола ( $H_2dcbod$ ) синтезирован первый пример люминесцентного МОКП, содержащего остатки 2,1,3-бензоксадиазола –  $[Zr_6O_4(OH)_4(dcbod)_6]_n$  (**МОКП-1**), и показана его способность к детектированию органических аминов и аммиака в воде с рекордно низкими пределами обнаружения.

2. Для МОКП  $\{[Zn_3(dim)_2(dcbod)_3] \cdot 4DMF\}_n$  (**МОКП-2**) найдена не встречающаяся ранее топология координационной сети  $\{3^3 \cdot 4^{18} \cdot 5^5 \cdot 6^2\}$ , а в

структуре МОКП  $\{[\text{Cd}_{16}(\text{tr}_2\text{btd})_{10}(\text{dcdps})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})]\cdot 15\text{DMF}\}_n$  (**МОКП-5**) идентифицирован новый тип 13-связанного вторичного строительного блока  $\{\text{Cd}_4(\text{tr})_5(\text{COO})_8\}$  (tr – 1,2,4-триазол-1-ил).

3. Впервые синтезированы, установлена структура и исследованы люминесцентные свойства МОКП, построенных на основе 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола ( $\text{tr}_2\text{btd}$ ). Для соединения  $\{[\text{Zn}(\text{tr}_2\text{btd})(\text{bpdc})]\cdot \text{DMF}\}_n$  (**МОКП-3**) впервые для МОКП, содержащих остатки 2,1,3-бензотиадиазола, показана возможность селективного детектирования ионов алюминия(III).

4. Соединение  $\{[\text{Cd}_{16}(\text{tr}_2\text{btd})_{10}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})(\text{dcdps})_{16}]\cdot 15\text{DMF}\}_n$  (**МОКП-5**,  $\text{dcdps}^{2-}$  – 4,4'-сульфонилдипбензоат-анион) имеет одно из самых высоких значений квантового выхода фотолюминесценции (74 %) среди МОКП на основе ионов переходных металлов.

5. На примере соединения  $\{[\text{Cd}(\text{im}_2\text{btd})(\text{dcdps})]\cdot \text{DMA}\}_n$  (**МОКП-4**,  $\text{im}_2\text{btd}$  – 4,7-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазол) впервые для МОКП, содержащих остатки 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, показана возможность детектирования госсипола в различных образцах.

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

1. Полученные структурные данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных и стали доступны для научного сообщества.

2. На основании результатов квантово-химических расчетов предложены механизмы отклика люминесценции МОКП  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{dcbod})_6]_n$  на присутствие в растворе аминов и аммиака, а также МОКП  $\{[\text{Cd}(\text{im}_2\text{btd})(\text{dcdps})]\cdot \text{DMA}\}_n$  и  $\{[\text{Cd}_{16}(\text{tr}_2\text{btd})_{10}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})(\text{dcdps})_{16}]\cdot 15\text{DMF}\}_n$  на присутствие госсипола.

3. Предложено использование соединения  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{dcbod})_6]_n$  для детектирования аммиака в воде с рекордно низким пределом обнаружения 6.5 ppb, также показана возможность изготовления тест-полосок на основе  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{dcbod})_6]_n$ .

4. Показано, что соединение  $\{[\text{Zn}(\text{tr}_2\text{btd})(\text{bpdc})]\cdot \text{DMF}\}_n$  возможно использовать для селективного определения содержания алюминия в водопроводной воде.

5. Показано, что МОКП  $\{[\text{Cd}(\text{im}_2\text{btd})(\text{dcdps})]\cdot \text{DMA}\}_n$  может быть использован для обнаружения госсипола, в том числе в образцах хлопкового масла.

6. Для соединения  $\{[\text{Cd}_{16}(\text{tr}_2\text{btd})_{10}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})(\text{dcdps})_{16}]\cdot 15\text{DMF}\}_n$  показана возможность использования для выявления поддельных образцов подсолнечного масла и определения ионов галлия(III).

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

Работа относится к области химии координационных полимеров. Значительной частью работы является получение и характеристика МОКП, оптимизация методик синтеза для получения пригодных для РСА кристаллов. Для характеристики МОКП в работе использовались следующие методы:

термогравиметрический анализ (ТГА), Фурье-ИК спектроскопия, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), рентгенофазовый анализ (РФА), элементный (С, Н, N, S) анализ. Для дальнейшей характеристики и изучения свойств использовалась электронная спектроскопия (УФ), а также записывались спектры люминесценции в твердом виде и суспензиях, исследовалась адсорбция газов.

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

1. Методика синтеза, данные о строении, люминесцентных и сенсорных свойствах МОКП  $[\text{Zn}_6(\text{OH})_4(\text{dcbod})_6]_n$  (**МОКП-1**).

2. Методика синтеза, данные о строении, топологическом представлении и люминесцентных свойствах соединения  $\{[\text{Zn}_3(\text{dim})_2(\text{dcbod})_3]_n \cdot 4\text{DMF}\}_n$  (**МОКП-2**).

3. Методика синтеза, данные о строении и люминесцентных свойствах соединения  $\{[\text{Zn}(\text{tr}_2\text{btd})(\text{bpdc})] \cdot \text{DMF}\}_n$  (**МОКП-3**); результаты исследования сенсорных свойств **МОКП-3** по отношению к катионам алюминия.

4. Методика синтеза, данные о строении и люминесцентных и сенсорных свойствах соединения  $\{[\text{Cd}(\text{im}_2\text{btd})(\text{dcdps})] \cdot \text{DMA}\}_n$  (**МОКП-4**).

5. Методика синтеза, данные о строении, люминесцентных свойствах соединения  $\{[\text{Cd}_{16}(\text{tr}_2\text{btd})_{10}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})(\text{dcdps})_{16}] \cdot 15\text{DMF}\}_n$  (**МОКП-5**). Данные о механизме люминесцентного детектирования госсипола.

#### **Личный вклад автора**

Диссертантом самостоятельно проводились все описанные в экспериментальной части синтеза, интерпретация данных РФА, ИК-спектров, термограмм, спектров люминесценции, элементного анализа, ЯМР-спектров, а также пробоподготовка для проведения вышеперечисленных исследований. Запись спектров люминесценции проводилась совместно с к.ф.-м.н. А.А. Рядуном. Рентгеноструктурный анализ, первичное решение, уточнение кристаллических структур и депонирование структурных данных проводились диссертантом самостоятельно, либо совместно с к.х.н. Д.Г. Самсоненко (в случае соединения **МОКП-1** – с к.х.н. Т.С. Сухих). Сорбционные измерения и интерпретация изотерм адсорбции проводились совместно с к.х.н. К.А. Коваленко. Квантово-механические расчеты выполнены д.х.н. А.С. Потаповым. Обсуждение результатов и подготовка публикаций проходили совместно с научным руководителем и соавторами работ.

#### **Публикации по теме диссертации**

Результаты работы представлены в 6 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science и рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований. Опубликованы тезисы 6 докладов на международных научных конференциях.

## **Степень достоверности результатов исследований**

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

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

Диссертационная работа соответствует направлениям: 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация изложена на 132 страницах, содержит 79 рисунков, 7 таблиц, 12 схем. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), обсуждения результатов (гл. 3), выводов, заключения, списка литературы (264 ссылки) и приложения.

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), в рамках проекта РФФИ № 20-33-70026 (руководитель А.С. Потапов) и проекта РНФ № 23-43-00017 (руководитель В.П. Федин). Исследование было поддержано стипендией имени академика А.В. Николаева (ИНХ СО РАН).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

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

В **первой главе** представлен обзор литературы, в котором собраны актуальные сведения о МОКП на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. В первой части дана короткая справка о природе металл-органических каркасов и причинах проявления ими люминесцентных свойств. Вторая часть посвящена примерам применения люминесцентных МОКП. В третьей части обсуждаются известные МОКП на основе 2,1,3-бензохалькогенадиазолов и области их применения.

Во **второй главе** описаны методики синтеза всех представленных в работе соединений и данные об их характеристизации методами ИК-спектроскопии, порошковой рентгеновской дифракции, рентгеноструктурного, элементного, термогравиметрического анализа и исследовании люминесцентных свойств.

В **третьей главе** обсуждаются полученные в работе результаты.

В завершении работы представлено краткое заключение, основные результаты и выводы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе описан синтез и исследование свойств для семи новых координационных полимеров, пять из которых относятся к различному структурному типу.

### Синтез, структура и функциональные свойства координационного полимера циркония(IV) с 4,7-ди(*p*-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазолом (МОКП-1)

Соединение **МОКП-1**, которое является представителем известного семейства UiO-68, было получено в результате направленного синтеза в рамках подхода ретикулярной химии. Лиганд  $H_2dcbo$  является геометрическим аналогом 4,4'-терфенилдикарбоновой кислоты, что позволяет получить каркас семейства UiO-68, поры которого декорированы остатками 2,1,3-бензоксадиазола. Структура соединения была установлена с помощью РСА (Рис. 1).

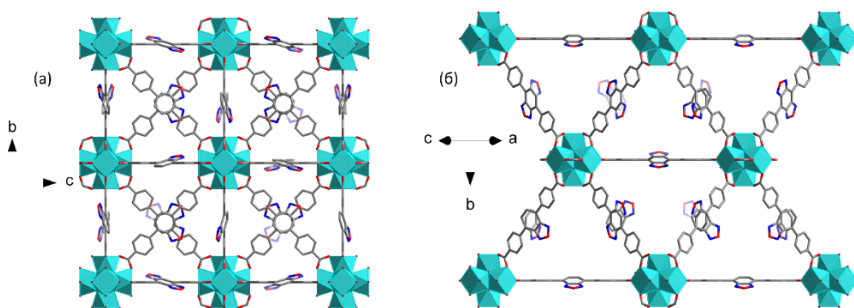


Рис. 1. Кристаллическая структура **МОКП-1**. (а) Вид вдоль оси *a*. (б) Вид вдоль направления (*a+c*).

Структура **МОКП-1** построена на основе строительного блока  $\{Zr_6O_4(OH)_4\}$ , в котором треугольные грани октаэдра  $Zr_6$  имеют дополнительные вершины в виде четырех  $\mu_3-O$  и четырех  $\mu_3-OH$ -групп. Строительные блоки (кластеры циркония) соединены друг с другом двенадцатью линкерами, в результате чего образуется трехмерная координационная сеть с базовой топологией FCU (*face-centered cubic*). В структуре каркаса можно выделить два типа полостей, а именно октаэдрические (приблизительный диаметр пор 25 Å в наибольшем измерении) и меньшие по размерам тетраэдрические (приблизительный диаметр пор 14 Å).



В процессе оптимизации условий синтеза **МОКП-1** в качестве модуляторов исследовалось несколько монокарбоновых кислот. Для оценки пористости полученных материалов были проведены эксперименты адсорбции азота при 77 К (Рис. 2). Для этого образцы активировались заменой сольватных молекул воды и диметилформамида на хлороформ с последующим нагреванием до 120 °С в вакууме. Все они демонстрировали типичные изотермы адсорбции I типа. Было показано, что использование L-пролина и соляной кислоты позволило получить образец с самой высокой удельной площадью поверхности по БЭТ в 2712 м<sup>2</sup>/г, что, хотя и ниже, чем для UiO-68 с незамещенной терфенил-4,4'-дикарбоновой кислотой (3728 м<sup>2</sup>/г), но близко к теоретическому максимуму.

Каркас проявляет характерную для комплексов, содержащих d<sup>0</sup>-катионы широкополосную лиганд-центрированную люминесценцию, связанную с π\*–π переходами в ароматических циклах. Максимум эмиссии располагается при λ<sub>max</sub> = 540 нм, что отличается от положения максимума эмиссии натриевой соли лиганда на 20 нм (λ<sub>max</sub> = 520 нм), и соответствует

зеленой области спектра. Квантовый выход фотолюминесценции **МОКП-1** составил 35 %, что существенно выше, чем у аналогов на основе 2,1,3-бензотиадиазола и 2,1,3-бензоселенадиазола (7 % и 3 % соответственно).

После подтверждения стабильности каркаса в водных растворах с высокими значениями pH (до 11) была изучена люминесценция суспензии каркаса в воде в присутствии различных органических аминов (метиламина (МА), диметиламина (ДМА), диэтиламина (ДЭА), анилина) и аммиака.

Добавление растворов всех исследованных алифатических аминов приводило к резкому увеличению интенсивности флуоресценции. Для исследования количественной зависимости интенсивности люминесценции от концентрации были проведены эксперименты по флуориметрическому титрованию, предел обнаружения (LOD) был рассчитан по уравнению LOD = 3σ/k. Рассчитанные значения LOD для МА, ДМА и ДЭА составили 63 нМ, 240 нМ и 90 нМ, соответственно, что является рекордно низкими значениями. Для NH<sub>3</sub> значение LOD составило 384 нМ, что соответствует всего 6,5 ppb (частям на миллиард, Рис. 3). Таким образом, предел обнаружения аммиака с помощью **МОКП-1** ниже, чем с помощью реактива Несслера (одного из наиболее популярных и чувствительных реагентов для определения аммиака с LOD 0,1 ppb), и значительно превосходит все описанные МОКП,

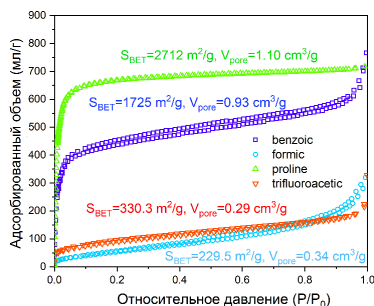


Рис. 2. Изотермы адсорбции образцов **МОКП-1**, полученных с использованием различных модуляторов.

проявляющие отклик на аммиак в газовой фазе или в растворе. Ароматический амин анилин не вызывал изменения интенсивности флуоресценции, что можно объяснить его более низкой основностью, приводящей к более слабому взаимодействию с каркасом.

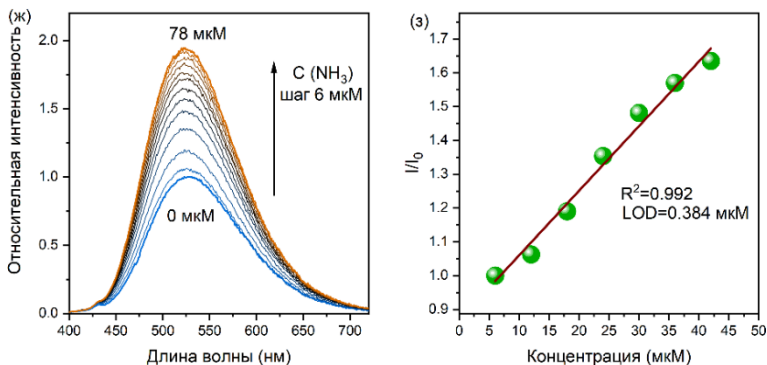


Рис. 3. Спектры флуоресценции водной суспензии **МОКП-1** и линейная аппроксимация зависимости интенсивности от концентрации аммиака.

На основе квантово-химических расчетов, экспериментов по изучению люминесценции суспензии в растворах с различными значениями pH, и изучению отклика на соли аминов был предложен механизм, который заключается в возмущении электронной плотности в молекуле лиганда при образовании N-H-N контакта с молекулой амина или аммиака.

### Синтез, структура и функциональные свойства координационного полимера **Zn(II)** с 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазолом и ди(имидазол-1-ил)метаном (**МОКП-2**)

Соединение  $\{[Zn_3(dim)_2(dcbod)_3] \cdot (4DMF)}_n$  было получено нагреванием смеси  $H_2dcbod$  и ди(имидазол-1-ил)метана ( $dim$ ), с нитратом цинка в мольном соотношении 1:1:1 в смеси ДМФА:EtOH 3:1.

**МОКП-2** кристаллизуется в моноклинной сингонии, centrosymmetric пространственной группе  $P2_1/c$ . Независимая часть структуры содержит два катиона  $Zn^{2+}$ , два дикарбоксилат-иона  $dcbod^{2-}$  и полторы молекулы  $dim$ . Координационное окружение обоих катионов цинка(II) представляет собой тетраэдр, в случае атома  $Zn(1)$  в вершинах тетраэдра располагаются два атома азота двух молекул  $dim$  и два атома кислорода двух дикарбоксилат-анионов  $dcbod^{2-}$ . В случае атома  $Zn(2)$  во всех четырех вершинах тетраэдра находятся атомы кислорода четырех различных анионов дикарбоновой кислоты  $dcbod^{2-}$ . Атомы  $Zn(1)$  и  $Zn(2)$  координируют один общий дикарбоксилат-анион  $dcbod^{2-}$ , одна из карбоксильных групп которого является мостиковой (Рис. 4, а). Таким образом, в структуре содержатся два типа анионов  $dcbod^{2-}$ , один соединяет только атомы  $Zn(2)$  по типу  $\mu^2$ ,  $\alpha\beta$ , второй –

атомы Zn(1) и Zn(2) по типу  $\mu^2, \alpha+2\beta$  (Рис 4, б). Это приводит к образованию трехмерного координационного полимера (Рис. 4, в), содержащего заполненные молекулами ДМФА каналы.

Для описания структуры каркаса удобно выделить строительный блок  $\{Zn_3(COO)_6N_4\}$ , имеющий в составе два катиона Zn(1) и один катион Zn(2). Если представить выделенный строительный блок в виде точки, которая имеет восемь связей с соседними, то, по данным пакета ToposPro, топологическое представление каркаса будет представлять собой униодальную 8-связанную сеть с символом  $\{3^3.4^{18}.5^5.6^2\}$ , не встречающуюся ранее в структуре координационных полимеров.

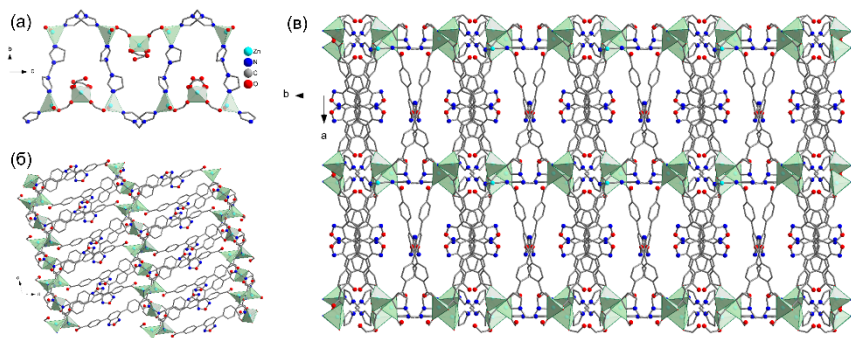


Рис. 4. Кристаллическая структура МОКП-2: (а) фрагмент «ленты», образованной строительными блоками  $\{Zn_3(COO)_6N_4\}$ , связанными молекулами dim; (б) фрагмент слоя; (в) проекция каркаса вдоль оси *c*.

### Синтез и структура координационного полимера Zn(II) с 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазолом и 4,4'-бифенил дикарбоновой кислотой (МОКП-3)

Координационный полимер  $\{[Zn(tr_2btd)(bpdc)] \cdot DMF\}_n$  (МОКП-3) получен с высоким выходом в результате взаимодействия  $tr_2btd$ ,  $H_2bpdc$  и  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  в мольном соотношении 1:1:1 в смеси растворителей ДМФА:EtOH (3:1) при 100 °С.

Соединение кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе  $P2_1/c$  моноклинной сингонии. Независимая часть состоит из трех отдельных фрагментов. Каждый фрагмент включает кристаллографически независимый катион  $Zn^{2+}$ , один дикарбоксилат-анион и одну молекулу  $tr_2btd$ . Катионы цинка связываются молекулами  $tr_2btd$  в полимерные цепи, которые сшиваются анионами  $bpdc^{2-}$  с образованием слоев (Рис. 5, а). Три отдельных слоя являются взаимопроросшими, в результате чего образуются более крупные супрамолекулярные слои, которые упакованы по типу АВАВ (Рис. 5, б), и удерживаются вместе слабыми СН–π-взаимодействиями между молекулами  $tr_2btd$ .

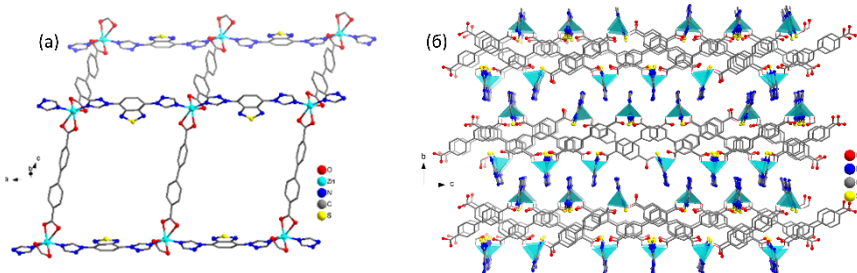


Рис. 5. Кристаллическая структура **МОКП-3**: (а) фрагмент слоя; (б) проекция структуры МОКП вдоль кристаллографической оси *a*. Атомы водорода и молекулы ДМФА не показаны.

В качестве дисперсионной среды для приготовления суспензии рассматривались следующие растворители: ДМАА, этанол, ДМФА, тетрагидрофуран, толуол, вода. Оптимальным был сочтен ДМАА, так как он не вызывает разрушения структуры, а интенсивность эмиссии суспензии **МОКП-3** в нем была максимальной.

**МОКП-3** обладает уникальной селективностью люминесцентного отклика на катионы  $Al^{3+}$ , в том числе по сравнению с другими трехзарядными катионами ( $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ), а также катионами переходных, щелочных, щелочноземельных металлов и лантанидов ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Pb^{2+}$ , Рис. 6).

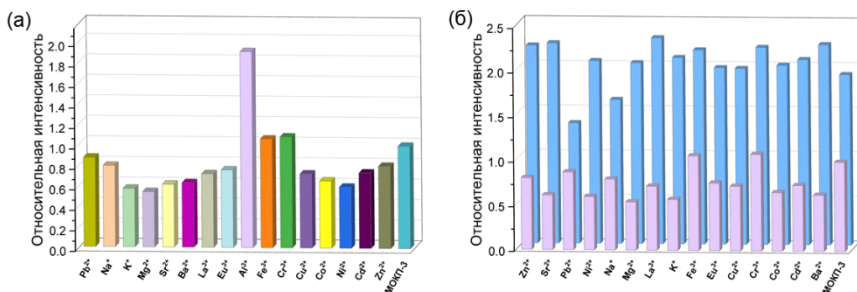


Рис. 6. (а) Относительная интенсивность эмиссии **МОКП-3** в присутствии различных катионов; (б) относительные интенсивности эмиссии **МОКП-3** в присутствии различных катионов и  $Al^{3+}$  в равных концентрациях. Длина волны возбуждения 375 нм.

Эксперименты по флуориметрическому титрованию показали, что предел обнаружения  $Al^{3+}$  с помощью **МОКП-3** составляет 0,12 мкМ (Рис. 7), что является одним из наиболее низких значений среди люминесцентных МОК, демонстрирующих отклик на алюминий.

Таким образом, соединение **МОКП-3** можно использовать в качестве селективного сенсора для определения низких концентраций алюминия.

Для демонстрации возможности практического применения **МОКП-3** для определения содержания  $Al^{3+}$  в водопроводной воде и оценке влияния аналитической матрицы (то есть всех других катионов и анионов, присутствующих в водопроводной воде), был проведен анализ методом «введено-найдено». Соответствие между концентрациями алюминия в холостом и анализируемом образце составило 93,9 %. По результатам трех повторений точность метода составила 96,3 %.

Вероятной причиной наличия у **МОКП-3** люминесцентного отклика на  $Al^{3+}$  является проникновение этих катионов в структуру каркаса и взаимодействие с атомами азота 2,1,3-бензотиадиазола, что приводит к снижению конформационной подвижности 2,1,3-бензотиадиазольного ядра и увеличению его вклада в люминесценцию соединения **МОКП-3**.

### Синтез и структура координационного полимера Cd(II) с im<sub>2</sub>btd и ди(п-карбоксифенил)сульфоном (**МОКП-4**)

Монокристаллы **МОКП-4** были получены реакцией эквимольных количеств тетрагидрата нитрата кадмия(II), ди(п-карбоксифенил)сульфона (H<sub>2</sub>dcdps) и 4,7-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола (im<sub>2</sub>btd) в смеси растворителей ДМАА:H<sub>2</sub>O:EtOH (4:2:1) при 100 °С.

**МОКП-4** кристаллизуется в моноклинной сингонии, центросимметричной пространственной группе *C2/c*. Каждый катион кадмия координирует два лиганда dcdps<sup>2-</sup> и два лиганда im<sub>2</sub>btd, которые объединяют их в две независимые взаимопроросшие трехмерные сети (Рис. 8) топологического типа **cds** с точечным символом {6<sup>5</sup>.8}.

Эксперимент по изучению стабильности соединения в различных растворителях показал, что соединение стабильно во всех исследованных органических растворителях, но теряет кристалличность после выдерживания в воде. Учитывая неустойчивость **МОКП-4** по отношению к воде, в качестве дисперсионной среды был выбран этанол.

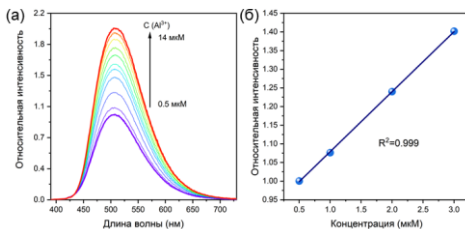


Рис. 7. (а) Спектры люминесценции суспензии **МОКП-3** в ДМАА в присутствии катионов  $Al^{3+}$  в различной концентрации; (б) линейная аппроксимация зависимости интенсивности люминесценции **МОКП-3** от концентрации в диапазоне 0.5-3 мкМ.

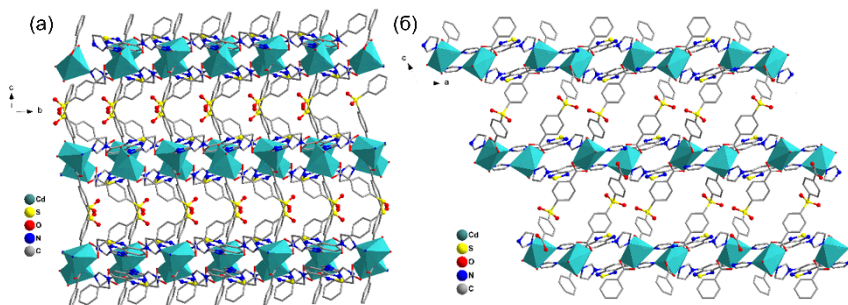
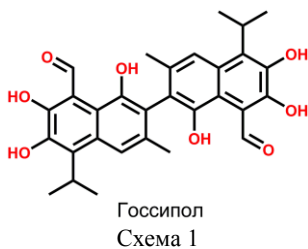


Рис. 8. Кристаллическая структура **МОКП-4**: (а) проекция вдоль кристаллографической оси а; (б) проекция каркаса вдоль кристаллографической оси b. Атомы водорода и молекулы ДМАА не показаны.

**МОКП-4** не продемонстрировал отклика ни на один из исследованных катионов металлов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), что необычно, поскольку большинство МОКП, содержащих фрагменты 2,1,3-бензотиадиазола, проявляют значительную зависимость люминесценции от присутствия ионов трехвалентных металлов, особенно  $\text{Fe}^{3+}$ . Возможно, слабый люминесцентный отклик на катионы металлов связан с отсутствием в структуре **МОКП-4** открытых каналов и пор, что препятствует проникновению катионов в МОКП и их взаимодействию с ним. В то же время, **МОКП-4** продемонстрировал люминесцентный отклик на токсичный природный полифенол – госсипол (Схема 1).

Чувствительность **МОКП-4** по отношению к госсиполу оценивали с помощью экспериментов по флуориметрическому титрованию. Было установлено, что линейный характер зависимости интенсивности люминесценции от концентрации наблюдается в диапазоне низких концентраций от 0,5 до 8 мкМ. Константа Штерна-Фольмера  $K_{SV}$ , определенная из линейной аппроксимации зависимости, составила  $6,08 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ , а предел обнаружения – 0,65 мкМ (Рис. 9).



Следует отметить, что в литературе имеются лишь единичные упоминания о МОКП, проявляющих сенсорные свойства по отношению к госсиполу, и на момент публикации **МОКП-4** демонстрировал один из самых низких пределов обнаружения госсипола.

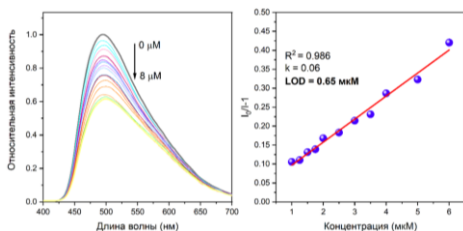


Рис. 9. (а) Изменение профиля эмиссии суспензии **МОКП-4** при повышении концентрации госсипола; (б) линейная аппроксимация зависимости интенсивности люминесценции **МОКП-3** от концентрации госсипола.

традиционная зависимость степени гашения оставалась линейной, описывалась тем же уравнением, а предел обнаружения составил около 0,78 мкМ.

Для уточнения механизма тушения были проведены DFT расчеты. Были рассчитаны и сопоставлены энергии граничных молекулярных орбиталей госсипола и модельного фрагмента **МОКП-4**. Энергетические уровни ВЗМО госсипола и модели **МОКП-4** очень близки друг к другу, в то время как уровни НСМО существенно различаются, поэтому акцепторный фотоиндуцированный перенос электрона (а-PET) возможен и его следует рассматривать как основной механизм тушения.

### Синтез и структура координационного полимера Cd(II) с im<sub>2</sub>btd и ди(п-карбоксифенил)сульфоном (**МОКП-5**)

**МОКП-5** был получен с высоким выходом (73 %) реакцией эквивалентных количеств tr<sub>2</sub>btd, H<sub>2</sub>dcdps и Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O в смешанном растворителе ДМФА:EtOH (3:1) при 100 °С.

Несмотря на очень близкий состав реагентов к **МОКП-4**, единственным отличием от которого является замена имидазольных заместителей на 1,2,4-триазольные в структуре лиганда, строение образующегося соединения существенно отличается. По данным РСА, **МОКП-5** кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственной группе *P-1*. Независимая часть **МОКП-5** содержит восемь катионов Cd<sup>2+</sup>. Кроме того, в ней содержится пять кристаллографически независимых лигандов tr<sub>2</sub>btd и восемь анионов dcdps<sup>2-</sup> с небольшими конформационными различиями.

Вторичный строительный блок **МОКП-5** может быть представлен четырьмя катионами Cd<sup>2+</sup>, связанными карбоксилатными группами лигандов dcdps<sup>2-</sup>. Несмотря на то, что независимая часть содержит восемь различных катионов Cd<sup>2+</sup>, в структуре можно выделить два типа четырехъядерных строительных блоков (Рис. 10, а, б). Вместе с тем, различия между ними

Важной практической задачей является обнаружения госсипола в хлопковом масле, поэтому флуориметрическое титрование повторяли, как описано выше, но в раствор добавляли небольшое количество рафинированного хлопкового масла в качестве фона. Результаты показывают, что добавление хлопкового масла к суспензии **МОКП-4** приводит к небольшому тушению эмиссии, однако концен-



несущественны, и в топологическом представлении их можно рассматривать как эквивалентные узлы. Каждый строительный блок окружен тринадцатью лигандами, с помощью которых он соединяется с шестью другими блоками, образуя трехмерную структуру. Насколько нам известно, подобный 13-связный строительный блок ранее никогда не встречался в кристаллических структурах МОКП. Согласно программному пакету ToposPro, каркас можно описать как плотную шестисвязную одноузловую сеть с точечным символом  $\{3^3 \cdot 4^6 \cdot 5^5 \cdot 6\}$ , топологический тип **sxd** (Рис. 10, в). В каркасе имеются одномерные каналы двух типов, располагающиеся вдоль кристаллографической оси *a*. Размеры каналов составляют  $3,3 \times 3,0 \text{ \AA}$  и  $3,0 \times 2,0 \text{ \AA}$ . Доступный для растворителя объем составляет 20 % от объема ячейки.

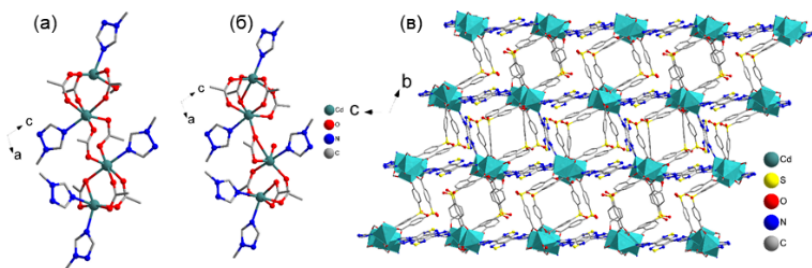


Рис. 10. Кристаллическая структура **МОКП-5**: (а) строительный блок первого типа; (б) строительный блок второго типа; (в) проекция каркаса вдоль кристаллографической оси *a*. Атомы водорода и молекулы ДМФА не показаны.

Данные по адсорбции газов на **МОКП-5** получали при 77 К для  $N_2$  и при 195 К для  $CO_2$ . Изотермы адсорбции-десорбции азота и углекислого газа соответствуют типу I по классификации IUPAC, характерному для микropористых соединений. Рассчитанная удельная площадь поверхности составила  $330 \text{ м}^2/\text{г}$ . Измеренный объем пор составил  $0,222 \text{ см}^3/\text{г}$ , что хорошо согласуется со значением  $0,239 \text{ см}^3/\text{г}$ , рассчитанным из данных монокристаллической рентгеновской дифракции.

Аналогично остальным соединениям, представленным в диссертации, фотолюминесцентные свойства **МОКП-5** исследовали как в твердом состоянии, так и в виде суспензии в этаноле. Максимум эмиссии МОКП располагается при 470 нм, и сдвинут в синюю область на 45 нм относительно максимума эмиссии свободного лиганда  $tr_2btd$  ( $\lambda_{\text{max}} = 515 \text{ нм}$ ).

Интенсивность люминесценции **МОКП-5** практически не зависела от присутствия большинства катионов металлов, за исключением  $Ga^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ . Присутствие катионов этих металлов приводило к увеличению интенсивности люминесценции, а также к bathochromic сдвигу максимума эмиссии на 20 нм. В случае  $Ga^{3+}$  и  $Al^{3+}$  присутствие других катионов не ока-



зывает заметного влияния на интенсивность люминесценции, за исключением ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Таким образом, можно сделать вывод о том, что **МОКП-5** можно рекомендовать для селективного обнаружения катионов  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ .

С помощью флуориметрического титрования для  $\text{Ga}^{3+}$  был рассчитан предел обнаружения, который составил 1,1 мкМ, что сравнимо с самыми низкими значениями, заявленными для МОК, демонстрирующих отклик на  $\text{Ga}^{3+}$ .

Также был исследован отклик **МОКП-5** на госсипол и антибиотики. Соединение продемонстрировало отклик люминесценции на присутствие госсипола, причем отклик наблюдался даже при очень низких концентрациях в диапазоне 0,15-1,0 мкМ, при этом зависимость в этом диапазоне является линейной.

Рассчитанный предел обнаружения составил 0,20 мкМ, что превосходит описанный выше **МОКП-4** и большинство других известных МОКП на основе переходных металлов, проявляющих отклик на госсипол.

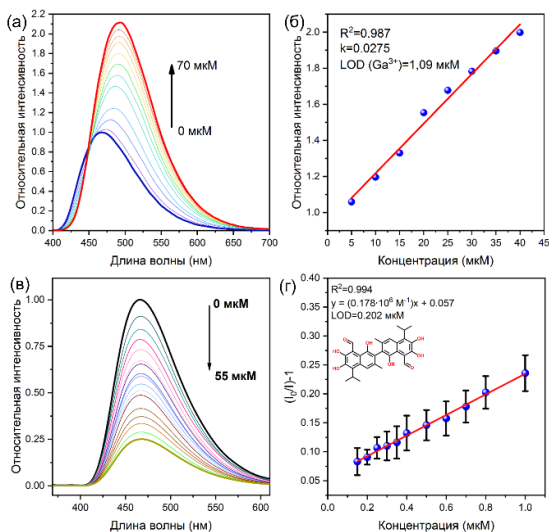


Рис. 11. (а) Изменение профиля эмиссии ( $\lambda_{\text{возб.}}$  380 нм) суспензии **МОКП-5** с увеличением концентрации  $\text{Ga}^{3+}$ ; (б) линейная аппроксимация зависимости интенсивности люминесценции от концентрации; (в) изменение профиля эмиссии ( $\lambda_{\text{возб.}}$  290 нм) суспензии **МОКП-5** с увеличением концентрации госсипола; (г) линейная аппроксимация зависимости интенсивности люминесценции от концентрации.

Подобно **МОКП-4**, для **МОКП-5** был проведен дополнительный эксперимент по флуориметрическому титрованию в присутствии небольшого количества (10 мкл в 2 мл анализируемого раствора) хлопкового масла в

качестве фона. Внесение хлопкового масла в суспензию приводило к уменьшению интенсивности ее люминесценции, однако, несмотря на это, зависимость интенсивности эмиссии от концентрации госсипола оставалась линейной и описывалась уравнением с близкими коэффициентами. Рассчитанный предел обнаружения составил 0,12 мкМ. Таким образом, компоненты хлопкового масла не создают препятствий для флуориметрического определения госсипола с помощью **МОКП-5**.

Существуют случаи фальсификации подсолнечного масла добавлением в него более дешевого неочищенного хлопкового масла, содержащего значительные количества госсипола. Для того, чтобы выяснить, возможно ли использовать **МОКП-5** для различения подлинного и фальсифицированного подсолнечного масла, были под-

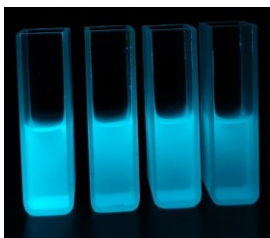
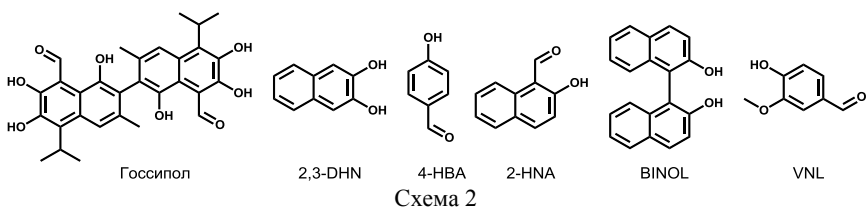


Рис. 12. Суспензии **МОКП-5** в этаноле в присутствии 10 мкл подсолнечного масла с различным содержанием госсипола (слева направо: 0 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm) в свете УФ лампы 254 нм.

готовлены образцы подсолнечного масла, содержащие известное количество госсипола (200 ppm) и проведен эксперимент по определению концентрации госсипола, добавленного в подсолнечное масло методом «введено-найдено». Согласно результатам эксперимента, состоящего из пяти повторений, определенное содержание госсипола составило 207 ppm, что хорошо согласуется с истинной концентрацией (открываемость 104 %). Среднеквадратичное отклонение при этом составило 22 %. Иначе говоря,

метод позволяет получать правильный результат, но его точность невысока. Вместе с тем, в большинстве сценариев определения госсипола в растительных маслах необходимо установить его отсутствие или содержание ниже предельно допустимого, а точное значение этого содержания не требуется. Таким образом, было показано, что **МОКП-5** может использоваться в качестве сенсора для количественного определения госсипола в реальных образцах растительного масла. Кроме того, возможно и распознавание содержащих госсипол образцов подсолнечного масла без использования специального оборудования, с помощью лишь визуального сравнения (Рис. 12).

Для уточнения механизма, лежащего в основе наблюдаемых явлений, были проведены дополнительные экспериментальные и теоретические исследования. Был исследован отклик на ряд ароматических соединений с фенольными и альдегидными функциональными группами, подобных по строению госсиполу: 4-гидроксibenзальдегид (4-HBA), 1,1'-би-2-нафтол (BINOL), 2,3-дигидроксинафталин (2,3-DHN), 2-гидроксинафальдегид (2-HNA) и 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин, VNL) (Схема 2).



Механизм резонансного переноса энергии Ферстера был исключен на основе сравнения спектра поглощения госсипола и спектра люминесценции **МОКП-5**. Отсутствие перекрытия этих спектров (Рис. 13, а) указывает на то, что перенос энергии с возбужденного состояния **МОКП-5** на молекулу госсипола маловероятен.

Время жизни люминесценции **МОКП-5** в суспензии составляет 15 нс. С использованием этого значения была рассчитана константа связывания, равная  $2,1 \cdot 10^{15} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , что превосходит максимально возможное значение для процессов столкновительного тушения. Вклад эффекта внутреннего фильтра оценивали с помощью сравнения поглощения аналитов в УФ-области (выраженное как величину, обратную пропусканию,  $1/T$ ) и степени тушения люминесценции суспензии ( $I_0/I$ ). Как видно из рисунка, значение  $I_0/I$  для всех исследованных концентраций превосходит значение  $1/T$  (Рис. 13, б), что свидетельствует об отсутствии значительного вклада конкурентного поглощения. Таким образом, следует перейти к рассмотрению иных механизмов тушения люминесценции.

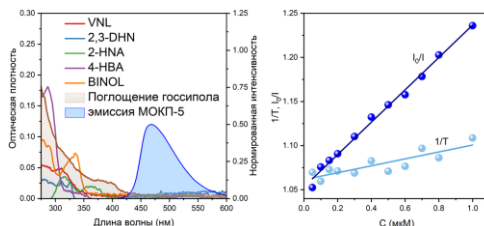


Рис. 13. (а) Спектры поглощения исследованных веществ и спектр эмиссии **МОКП-5**; (б) зависимости  $I_0/I$  в присутствии госсипола и  $1/T$  для госсипола в соответствующих концентрациях.

Для оценки вероятности процессов переноса заряда в рамках теории DFT были рассчитаны энергии граничных молекулярных орбиталей лигандов  $\text{tr}_2\text{btd}$  и  $\text{dcps}^{2-}$  (Рис. 14, в) и сопоставлены с соответствующими значениями для граничных орбиталей госсипола, рассчитанными на том же уровне теории. Уровни ВЗМО и НСМО  $\text{dcps}^{2-}$  лежат значительно выше по сравнению с соответствующими орбиталями госсипола, поэтому перенос электрона между ними маловероятен. В то же время, положение уровня НСМО  $\text{tr}_2\text{btd}$  близко к положению уровня НСМО госсипола (Рис. 14, б), но все же находится несколько выше, что делает возможным процесс d-PET (донорный фотоиндуцированный перенос электрона).

Кроме того, были рассчитаны энергии граничных орбиталей соединений, подобных по строению госсиполу (Схема 2). Было установлено, что

для эффективного тушения люминесценции необходимо одновременное наличие двух факторов: (I) уровень энергии НСМО аналита должен находиться ниже, чем уровень НСМО флуорофора, чтобы облегчить процесс d-PET (Рис. 14, г); (II) наличие полосы поглощения вблизи длины волны возбуждения (315 нм, Рис. 14, а). Из всех исследованных соединений положение энергии НСМО соответствует необходимым значениям (близким к НСМО госсипола) для 2-HNA и VNL. Для них также наблюдается сильное поглощение УФ-излучения при 315 нм, а в экспериментах по люминесцентному детектированию эти два соединения продемонстрировали эффективность тушения, сравнимую с госсиполом. В то же время, уровень НСМО 4-HBA допускает процесс d-PET, но это соединение имеет лишь слабое поглощение при 315 нм, что приводит к отсутствию тушения люминесценции. В случае BINOL наблюдается сильное поглощение при 315 нм, но НСМО лежит несколько выше по энергии, чем у tr<sub>2</sub>btd, что приводит к лишь к слабому тушению люминесценции. Наконец, положение уровня НСМО 2,3-DHN не подходит для реализации процесса d-PET, это соединение не демонстрирует значительного поглощения в области 315 нм, что приводит к отсутствию эффекта тушения люминесценции **МОКП-5** (Рис. 14, д).

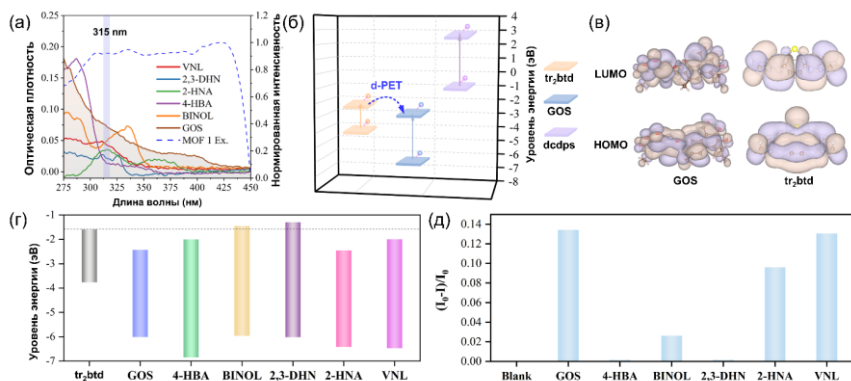


Рис. 14. (а) Спектры поглощения веществ – аналогов госсипола и спектр возбуждения **МОКП-5**; (б) схематичное изображение процесса фотоиндуцированного переноса электрона; (в) граничные орбитали госсипола и tr<sub>2</sub>btd; (г) энергии граничных орбиталей веществ – аналогов госсипола; (д) относительная интенсивность эмиссии суспензии **МОКП-5** в присутствии указанных веществ при длине волны возбуждения 315 нм.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза пролигандов – 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола, 4,7-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола, 4,7-ди(п-карбоксилфенил)-2,1,3-бензокса-, тиа-, селенадиазола.

2. Показано, что цирконий-органический каркас семейства UiO-68, модифицированный фрагментами 2,1,3-бензоксадиазола,  $[Zr_6O_4(OH_4)(dcbod)_6]_n$  (**МОКП-1**), проявляет отклик с увеличением интенсивности люминесценции на алифатические амины и аммиак с пределами обнаружения 2-18 ppb. На основе квантово-химических расчетов было установлено, что центрами взаимодействия каркаса с молекулами аммиака являются атомы азота 2,1,3-бензоксадиазольных фрагментов.

3. Впервые получен МОКП на основе 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола (**МОКП-3**) и показано, что это соединение демонстрирует способность к селективному обнаружению катионов  $Al^{3+}$  с пределом обнаружения 0,12 мкМ, причем количественному определению не мешают ионы, имеющиеся в составе водопроводной воды.

4. Соединение  $\{[Cd_{16}(tr_2btd)_{10}(H_2O)_3(EtOH)(dcdps)_{16}] \cdot 15DMF\}_n$  (**МОКП-5**) демонстрирует обратную селективность адсорбции из смеси  $N_2/CO_2$ , что, вероятно, связано со специфическим окружением канала в структуре каркаса.

5. Полученный с использованием 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазола и ди(имидазол-1-ил)метана координационный полимер  $\{[Zn_3(dim)_2(dcbod)_3] \cdot 4DMF\}_n$  (**МОКП-2**) обладает уникальной топологией, не встречавшейся ранее в структурах МОКП.

6. Показано, что соединение  $\{[Cd(im_2btd)(dcdps)] \cdot DMA\}_n$  (**МОКП-4**) проявляет отклик со снижением интенсивности люминесценции на присутствие госсипола с пределом обнаружения 0,65 мкМ, при этом  $\{[Cd(im_2btd)(dcdps)] \cdot DMA\}_n$  можно использовать для детектирования присутствия госсипола в хлопковом масле с пределом обнаружения 0,78 мкМ. На основе данных квантово-химических расчетов, электронной спектроскопии, спектрофлуориметрии предложен механизм, ответственный за отклик люминесценции – акцепторный фотоиндуцированный перенос электрона.

7. Соединение  $\{[Cd_{16}(tr_2btd)_{10}(H_2O)_3(EtOH)(dcdps)_{16}] \cdot 15DMF\}_n$  (**МОКП-5**) демонстрирует отклик люминесценции с увеличением интенсивности на присутствие ионов  $Ga^{3+}$  с пределом обнаружения 1,1 мкМ, и отклик со снижением интенсивности на присутствие госсипола с пределом обнаружения 0,2 мкМ. Показано, что **МОКП-5** может быть использован для различения образцов подсолнечного масла, загрязненных госсиполом, и чистого подсолнечного масла. На основе данных квантово-химических расчетов, электронной спектроскопии, спектрофлуориметрии предложен механизм отклика – донорный фотоиндуцированный перенос электрона, что отличает его от соединения **МОКП-4**.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A., Sun N., Sun Y., Fedin V.P., Potapov A.S. Multiresponsive luminescent metal-organic framework for cooking oil adulteration detection and gallium(III) sensing // Food Chem. 2024. Vol. 445, 138747.

2. Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A., Fedin V.P., Potapov A.S. Luminescent Metal-Organic Framework with 2,1,3-Benzothiadiazole Units for Highly Sensitive Gossypol Sensing // Chemosensors. 2023. Vol. 11, № 1. 52.

3. Павлов Д.И., Поклонова В.В., Рядун А.А., Самсоненко Д.Г., Дороватовский П.В., Лазаренко В.А., Федин В.П., Потапов А.С. Синтез и кристаллическая структура люминесцентного металл-органического каркаса на основе 4,7-(4-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазола // Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71, № 5. С. 974–979.

4. Pavlov D.I., Sukhikh T.S., Ryadun A.A., Matveevskaya V.V., Kovalenko K.A., Benassi E., Fedin V.P., Potapov A.S. A luminescent 2,1,3-benzoxadiazole-decorated zirconium-organic framework as an exceptionally sensitive turn-on sensor for ammonia and aliphatic amines in water // J. Mater. Chem. C. 2022. Vol. 10, № 14. P. 5567–5575.

5. Pavlov D.I., Ryadun A.A., Potapov A.S. A Zn(II)-based sql type 2D coordination polymer as a highly sensitive and selective turn-on fluorescent probe for  $Al^{3+}$  // Molecules. 2021. Vol. 26, № 23. 7392.

6. Kuznetsova A., Matveevskaya V., Pavlov D., Yakunenkov A., Potapov A. Coordination polymers based on highly emissive ligands: Synthesis and functional properties // Materials. 2020. Vol. 13, № 12. 2699.

7. Pavlov D.I., Sukhikh T., Potapov A. Luminescent metal-organic frameworks for the detection of pollutants in water // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – 2021. – С. 197-197.

8. Павлов Д.И., Потапов А.С. Высокoluminesцентные аналоги металл-органических каркасов серии  $UiO$  на основе бензохалькогендиазолов // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга. – 2020. – С. 216-217.

9. Павлов Д.И. Координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогендиазолов как люминесцентные сенсоры // XXIII Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» – 2022 г. – С 268.

10. Pavlov D.I., Potapov A.S. 2,1,3-benzochalcogenadiazole decorated MOFs: synthesis, structure and luminescent properties. // New Emerging Trends in Chemistry – 2023. – P. 140.

11. Павлов Д.И. Люминесцентные сенсоры на основе халькогендиазол-содержащих металл-органических каркасов // XV Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» – 2023 – С. 175.

12. Павлов Д.И. Координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогендиазолов: соединения включения и люминесцентный отклик на токсичный природный полифенол. // XXIV Международная научно практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» – 2023. – С. 310.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю – д.х.н., доценту Андрею Сергеевичу Потапову за помощь в постановке целей работы, задач и подготовке результатов к публикации, а в особенности за предоставленный высокий уровень творческой свободы. Также автор выражает благодарность всему коллективу лаборатории металл-органических координационных полимеров за помощь в повседневной работе и обсуждение результатов, центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов для физико-химической характеристики образцов, к.ф.-м.н. Рядуну А.А. за работу над изучением фотофизических свойств, к.х.н. Садыкову Е.Х. за запись спектров ЯМР. Отдельно автор благодарит Юй Сяолиня за возможность познакомиться с культурой Китая и своих родных за поддержку на всех этапах выполнения работы.

ПАВЛОВ Дмитрий Игоревич

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ  
НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ  
2,1,3-БЕНЗОХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**