

На правах рукописи



ЗАГУЗИН Александр Сергеевич

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

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск, 2023

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

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник  
Адонин Сергей Александрович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор исследовательской школы  
химических и биомедицинских технологий Постников Павел Сергеевич  
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет», г. Томск

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

**Ведущая организация:**

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

Защита состоится «21» июня 2023 г. в 10 часов  
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН  
по адресу: просп. Ак. 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-sovjet/>

Автореферат разослан «27» апреля 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук,  
доцент



А.С. Потапов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

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

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

Ключевую роль в этих процессах, как правило, играют «классические» нековалентные взаимодействия – силы Ван-дер-Ваальса, водородная связь (ВС) и, обычно в меньшей степени,  $\pi$ -стекинг. Однако в последнее время все большее внимание уделяется контактам иных видов, в частности, галогенной связи (ГС), которая, как было показано в ряде работ, также способна вносить существенный вклад в определение целевых характеристик МОКП. Предполагается, что особенно сильно этот эффект может проявляться при взаимодействии МОКП с галогенсодержащими соединениями (в варианте сорбции либо сенсорики, т.е. распознавания субстратов с физико-химическим откликом, например, люминесцентным). Учитывая, что многие из этих веществ широко используются или

использовались в промышленности (например, перхлорированные бифенилы, 1,2-дихлорэтан и др.) и при этом являются опасными промышленными загрязнителями, разработка веществ, способных селективно удалять их из смесей, а также выступать в роли сенсоров, является, без сомнения, актуальной задачей.

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

### **Степень разработанности темы исследования**

Несмотря на все преимущества использования иодзамещенных дикарбоновых кислот для получения МОКП, на сегодняшний день эта тема изучена недостаточно. Хотя каждая из тематик по отдельности (МОКП и ГС) является «горячей точкой» современной химии, работ, которые бы попытались систематически объединить эти два направления, очень мало. Работы, посвященные ГС в химии МОКП вообще, исчисляются единицами, хотя опубликованные данные говорят о перспективности этого направления.

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

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- Получение 2-иодтерефталевой, 2,5-дииодтерефталевой, 5-иодизофталевой, 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоновой и 4,8-дииодонафталин-2,6-дикарбоновой кислот;
- Получение новых МОКП с использованием вышеупомянутых кислот и определение их кристаллических структур;
- Нахождение условий, позволяющих получить однофазные образцы новых МОКП, изучение их термической стабильности;
- Исследование сорбционных свойств пористых МОКП по отношению к органическим субстратам и диiodу,
- Исследование фотолюминесцентных свойств.

### **Научная новизна**

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

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

превосходит изоструктурный неиодированный  $[Zn_2(bdc)_2dabco]$  в скорости сорбции диоида.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- методики синтеза и данные о строении новых металл-органических координационных полимеров;
- результаты изучения сорбционных характеристик серии образцов МОКП на основе  $Zn(II)$ , содержащих анионы 2-иодтерефталевой и 2,5-дииндотерефталевой кислот;

- результаты изучения фотолюминесцентных характеристик образцов серии  $[\text{Ln}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]$  в присутствии различных аналитов.

#### **Личный вклад автора**

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

#### **Апробация работы**

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

#### **Публикации**

Результаты работы опубликованы в 5 статьях, из них 1 – в рецензируемом российском и 4 – в международных рецензируемых журналах, а также были представлены в виде устных и стендовых докладов на 6 международных и российских конференциях. Все издания индексируются информационно-библиографическими базами данных Web of Science, Scopus и входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований.

#### **Степень достоверности результатов исследований**

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

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

Результаты, полученные в ходе работы, соответствуют области исследования специальности п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических

соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

### **Объем и структура работы**

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

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

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во **введении** приведено обоснование актуальности работы и описана степень разработанности темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, а также изложены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** представлен литературный обзор. Он состоит из двух смысловых частей: в первой части рассматривается понятие галогенной связи, её определение, особенности и методы изучения; во второй части анализируется строение и свойства МОКП с анионами иодзамещенных дикарбоновых кислот. Исходя из литературных данных, можно сделать вывод, что галогенная связь в МОКП изучена крайне мало. Большая часть примеров приходится на комплексы с анионом 5-йодизофталевой кислоты, в которых основное внимание уделяется влиянию галогенной связи на строение этих МОКП.

Во **второй главе** диссертации приведен перечень использованных реактивов и оборудования, описаны методики синтеза иодзамещенных дикарбоновых кислот и МОКП на их основе.

**Третья глава** посвящена обсуждению результатов и состоит из двух разделов. Первый посвящен синтезу и особенностям строения новых МОКП, представленных в данной работе. Во втором разделе обсуждаются сорбционные и люминесцентные свойства полученных МОКП.

### **Синтез и строение металл-органических координационных полимеров**

Нами было получено и структурно охарактеризовано 29 новых МОКП, содержащих анионы иодзамещенных дикарбоновых кислот. Во всех случаях для синтеза использовался хорошо воспроизводимый метод (выдерживание при 120 °С на протяжении 48 часов в запаянной ампуле). Эксперименты производились многократно; эмпирическим путем подбирались оптимальные условия (загрузки реагентов и объемы

растворителей), позволяющие получить кристаллы, пригодные для PCA, а также, в ряде случаев, выделить однофазный образец.

Список обозначений, использованных в работе:

**dabco** – 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан

**bpe** – 1,2-бис(4-пиридил)этан

**bpen** – 1,2-бис(4-пиридил)этилен

**bimb** – 1,4-бис(имидазол-1-ил)-бутан

**DMF, ДМФА** – N,N-диметилформамид

**H<sub>2</sub>bdc** – терефталевая кислота

**H<sub>2</sub>(2-I-bdc)** – 2-иодтерефталевая кислота

**H<sub>2</sub>(2,5-I-bdc)** – 2,5-дииодтерефталевая кислота

**H<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>-bpdc)** – 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоновая кислота

**H<sub>2</sub>(I-ipa)** – 5-иодизофталеваая кислота

**H<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>-ndc)** – 4,8-дииоднафталин-2,6-дикарбоновая кислота

**ThioTerPy** – 4'-(тиофен-2-ил)-4,2':6',4''-терпиридин

**FurTerPy** – 4'-(фуран-2-ил)-4,2':6',4''-терпиридин

### Строение МОКП с 2-иодтерефталатными линкерами

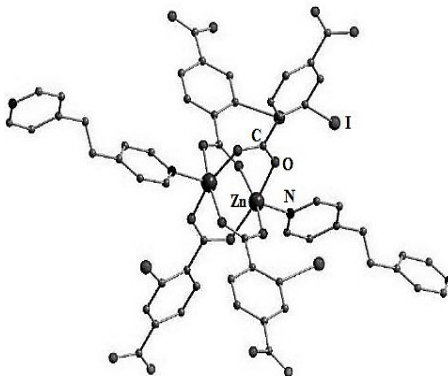
При использовании 2-иодтерефталевой кислоты было получено 8 новых МОКП, представленных в таблице 1. Координационные полимеры **A1-A4** состоят из биядерных строительных блоков типа «китайский фонарик»  $\{M_2(2-I-bdc)_{4/2}L_{2/2}\}$  (рис. 1). Эти биядерные блоки за счет карбоксилатных линкеров связываются в слои, которые в свою очередь, за счет N-донорных лигандов образуют трехмерные координационные полимеры. Каркас **A1** имеет поры, которые по форме близки к квадратной, а атомы иода карбоксилатного лиганда направлены внутрь этих пор. Данный МОКП обладает достаточно большим доступным объемом пор, оцениваемом в 54%. Длины связей очень близки к длинам связей в других родственных МОКП ( $Zn-O = 1,984-2,082 \text{ \AA}$ ,  $Zn-N = 2,032-2,057 \text{ \AA}$ ).

**Таблица 1.** Список соединений с анионами 2-I-bdc и I-ipa, полученных в работе, и методы их характеристики

Шифр	Формула	Методы исследования
<b>A1</b>	$[Zn_2(2-I-bdc)_2dabco] \cdot 3DMF \cdot 2H_2O$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК, КР
<b>A2</b>	$[Zn_2(2-I-bdc)_2bpe] \cdot DMF \cdot 6H_2O$	PCA, РФА, ТГА, ЭА
<b>A3</b>	$[Co_2(2-I-bdc)_2bpe] \cdot 6,5H_2O$	PCA, РФА, ТГА, ЭА
<b>A4</b>	$[Zn_2(2-I-bdc)_2bpen]$	PCA, РФА, ТГА
<b>A5</b>	$[Zn_2bdc(ThioTerPy)_2(OH)_2]$	PCA
<b>A6</b>	$[Zn(2-I-bdc)(ThioTerPy)] \cdot DMF \cdot H_2O$	PCA, РФА, ТГА, ЭА
<b>A7</b>	$[Zn(2-I-bdc)(FurTerPy)] \cdot DMF \cdot H_2O$	PCA
<b>A8</b>	$[Cd_2(2-I-bdc)_2(bimb)_2]$	PCA, РФА, ТГА, ЭА
<b>A9</b>	$[Zn(I-ipa)]$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ЛС

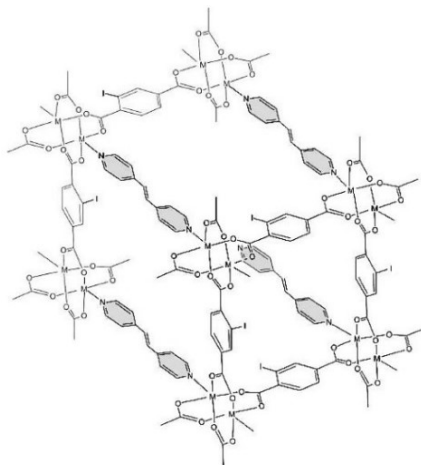


В **A2** и **A3** длины связей М-О составляют 2,029–2,051 и 2,013–2,036 Å, М-Н – 2,019–2,030 и 2,044 Å, соответственно. Атомы иода лигандов 2-*I*-*bdc* в обеих структурах разупорядочены по 3 позициям (заселенности 0,444:0,307:0,249 для **A2** и 0,641:0,160:0,199 для **A3**). Азотсодержащие линкеры *bpe* связывают вторичные строительные единицы  $\{M_2(OOCR)_4\}$  в трехмерный каркас с ромбовидными порами. В структурах **A2** и **A3** каркасы демонстрируют двукратное взаимопрорастание, что уменьшает объем пустот, доступный для включения сольватных молекул.



**Рис. 1.** Биядерный строительный блок типа «китайский фонарик» на примере **A2**.

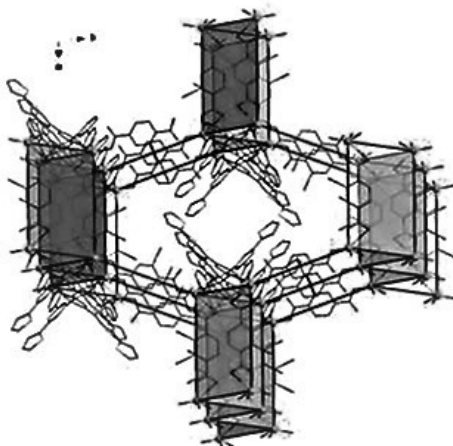
Потенциальный объем оценивается в 31% и 35% от общего объема структур **A2** и **A3**, соответственно. Строение **A2** и **A4** демонстрирует близкое сходство. Хотя подобный эффект мог бы считаться предсказуемым, при переходе от *bpe* к геометрически жесткому за счет двойной связи C=C *bpen* это наблюдается не всегда. Длины связей Zn–O составляют 2,029–2,040 Å, Zn–N – 2,008–2,027 Å, соответственно. В отличие от **A2**, атомы иода лигандов 2-*I*-*bdc* в структуре **A4** разупорядочены по двум соседним позициям с равными заселенностями. Это трехмерный пористый каркас (Рис. 2), однако, как и в случаях **A2** и **A3**, имеет место двукратное взаимопрорастание.



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

При использовании ThioTerPy, теоретически способного выступать в роли линкера, было синтезировано 2 новых МОКП. При использовании в качестве дикарбоксилатных линкеров анионов незамещенной и 2-иодзамещенной терефталевой кислоты были получены комплексы **A5** и **A6**, имеющие кардинальные отличия в строении. В **A5** Zn(II) находится в тетраэдрическом координационном окружении, будучи связанным с одним bdc-, одним гидроксо- ( $Zn-O = 1,913-1,939 \text{ \AA}$ ) и двумя ThioTerPy-лигандами. Последние, вопреки ожиданиям, координированы монодентатно ( $Zn-N = 2,064 \text{ \AA}$ ). Гидроксо-лиганды соединяют Zn(II) в зигзагообразные цепочки, а bdc ( $Zn-O = 1,946 \text{ \AA}$ ) – далее в двухмерные слои. Тиофеновые заместители разупорядочены по двум позициям с почти одинаковой заселенностью (0,545:0,455).

При переходе от  $H_2bdc$  к ее 2-иодзамещенному производному строение продукта меняется радикальным образом: комплекс **A6** имеет трехмерную структуру. Координационная сфера Zn состоит из двух 2-I-bdc ( $Zn-O = 1,943 \text{ \AA}$ ) и двух ThioTerPy ( $Zn-N = 2,022-2,037 \text{ \AA}$ ). Оба лиганда выступают в роли линкеров. ThioTerPy соединяют атомы Zn с образованием зигзагообразных цепей, которые, в свою очередь, попарно соединяются 2-I-bdc в двумерные слои. Последние связаны дополнительными 2-I-bdc, образуя трехмерный каркас (рис. 3).



**Рис. 3.** Структура соединения  $[Zn(2-I-bdc)(ThioTerPy)]$  (**A6**).

Несмотря на взаимопрорастание, в структуре присутствуют каналы, заполненные разупорядоченными молекулами ДМФА. Потенциальный объем для включения сольватных молекул оценивается в  $\approx 32\%$ .

В ходе дальнейшей работы с линкерами, подобными ThioTerPy, был получен МОКП **A7** на основе (FurTerPy) и 2-I-bdc. Он изоструктурен

родственному МОКП **A6**, отличающемуся лишь гетероатомом в заместителе в 4 положении (тиофеновый вместо фуранового фрагмента).

При синтезе **A8** был использован структурно нежесткий 1,4-бис(имидазол-1-ил)-бутан. Образующийся МОКП состоит из биядерных строительных блоков состава  $\{Cd_2(OOCR)_4(bimb)_{4/2}\}$ . Длины связей Cd–O в **A8** составляют 2,223–2,446 Å, Cd–N – 2,243–2,343 Å, соответственно. Атомы иода 2-I-bdc разупорядочены по двум позициям (заселенности 0,5). Азотные лиганды bimb связывают вторичные строительные единицы  $\{Cd_2(OOCR)_4\}$  в трехмерный каркас.

### Строение МОКП с 5-идизофталатными линкерами

$[Zn(I-ipa)]$  представляет собой двухмерный координационный полимер. Атомы Zn находятся в искаженном ( $O-Zn-O = 92,78-118,96^\circ$ ) тетраэдрическом окружении. Длины связей Zn–O составляют 1,993–2,044 Å. Строение слоев показано на рисунке 4. Интересно, что атомы иода ориентированы «наружу» полимерных слоев, являясь, таким образом, доступными для гипотетического образования ГС.

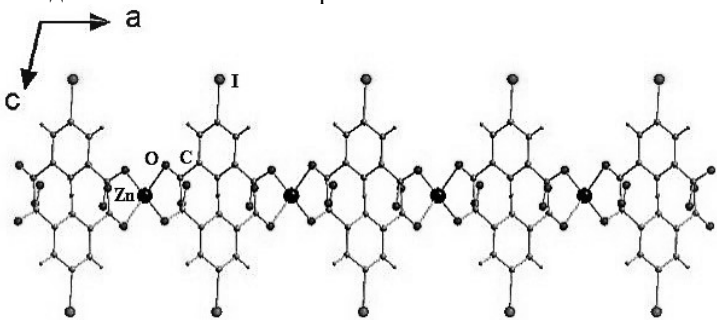


Рис. 4. Фрагмент полимерной структуры  $[Zn(I-ipa)]$  (**A9**).

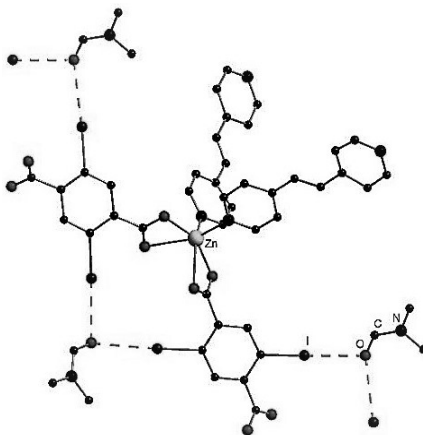
### Строение МОКП с 2,5-диидтерeftалатными линкерами

При использовании 2,5-диидтерeftалевой кислоты было получено 12 новых МОКП, представленных в таблице 2. **A10** содержит вторичные строительные единицы  $\{Zn_2(OOCR)_4\}$ , которые далее связаны посредством dabco в трехмерный каркас с квадратными порами. Можно отметить наличие галогенной связи между атомом иода МОКП и атомом кислорода гостевой молекулы ДМФА, расстояния  $I \cdots O$  составляют 2,93–3,03 Å (сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов по Бонди для соответствующих атомов составляет 3,50 Å), углы  $C-I-O = 178^\circ$ ,  $C-O-I = 103^\circ$ . Следует отметить, что такое расстояние  $I \cdots O$  является одним из самых коротких среди известных в литературе МОКП. Это может говорить о высокой силе ГС в данном соединении. В отсутствие молекул ДМФА доступный объем оценивается в 49%.

**Таблица 2.** Список соединений с анионом 2,5-I-bdc, полученных в работе, и методы их характеристики

Шифр	Формула	Методы исследования
<b>A10</b>	$[\text{Zn}_2(2,5\text{-I-bdc})_2\text{dabco}]$	РСА
<b>A11</b>	$[\text{Zn}(2,5\text{-I-bdc})\text{bpe}] \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ТГА, ЭА
<b>A12</b>	$[\text{Zn}(2,5\text{-I-bdc})\text{bpen}] \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ТГА, ЭА
<b>A13</b>	$[\text{La}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF}$	РСА
<b>A14</b>	$[\text{La}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]$	РСА, РФА, ТГА, ИК, ЛС, ЭА
<b>A15</b>	$[\text{Pr}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ТГА, ЛС
<b>A16</b>	$[\text{Nd}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ТГА, ИК, ЛС, ЭА
<b>A17</b>	$[\text{Sm}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ТГА, ЛС, ЭА
<b>A18</b>	$[\text{Eu}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ТГА, ИК, ЛС, ЭА
<b>A19</b>	$[\text{Gd}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ТГА, ЛС
<b>A20</b>	$[\text{Dy}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ТГА, ЛС
<b>A21</b>	$[\text{Ho}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ТГА, ЛС

**A11** и **A12** различаются природой азотного линкера (bpe в случае **A11** и bpen в случае **A12**). Эти соединения имеют похожее строение и состоят из вторичных строительных блоков состава  $\{\text{Zn}(\text{OOCR})_2\text{L}_{2/2}\}$  ( $\text{L} = \text{bpe}, \text{bpen}$ ), которые соединяются друг с другом в алмазоподобном каркасе. Вся структура представляет собой результат четырехкратного взаимопроникновения каркасов с сохранением пустот, «декорированных» атомами I. Две кристаллографически независимые молекулы ДМФА локализованы, полностью заполняя пустоты; свободный объем оценивается примерно в 25% (в отсутствие гостевых молекул). Как и в случае **A10**, в структурах **A11** и **A12** присутствует сильная ГС  $\text{I} \cdots \text{O}$  (2,98–3,10 Å) между ДМФА и 2,5-I-bdc, для **A11** углы  $\text{C-I-O} = 175^\circ$ ,  $\text{C-O-I} = 100^\circ$ , для **A12**  $\text{C-I-O} = 173^\circ$ ,  $\text{C-O-I} = 91^\circ$ . Посредством этих нековалентных взаимодействий каждая молекула ДМФА связывается с двумя атомами I (рис. 5).



**Рис. 5.** Фрагмент полимерной структуры **A12**. Пунктиром показана ГС.

Основное отличие в строении **A13** и серии изоструктурных **A14–A21** заключается в наличии сольватных молекул ДМФА. В кристаллической структуре **A13** биядерные строительные блоки  $\{La_2(OOCR)_6(DMF)_4\}$  объединяются в слои посредством мостиковых карбоксилатных лигандов. Сольватные молекулы ДМФА заполняют пространство между слоями. 2,5-I-bdc соединяют каждый строительный блок с четырьмя такими же блоками, образуя 2D координационный полимер. Длины связей La–O составляют 2,451–2,715 Å. В **A14–A21** геометрия биядерных строительных блоков  $\{Ln_2(OOCR)_6(DMF)_4\}$  существенно отличается из-за отсутствия сольватных молекул ДМФА (Рис. 6). Иная ориентация 2,5-I-bdc приводит к изменению топологии координационного полимера с 2D на 3D. В кристаллических структурах **A14–A21** каждый димер связан с шестью соседними. Упаковка **A14** демонстрирует наличие одномерных каналов, которые «декорированы» атомами иода, потенциально доступными для нековалентных взаимодействий. Длины связей Ln–O составляют 2,435–2,669 Å. Доступный объем для изоструктурных **A14–A21** оценивается в 8–10%.

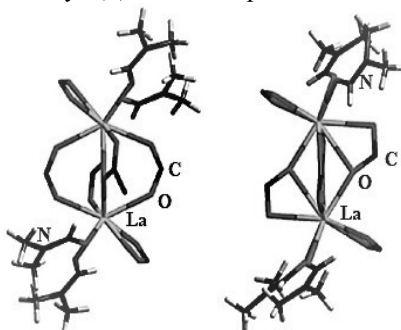


Рис. 6. Фрагмент полимерной структуры **A13** (слева) и **A14** (справа).

### Строение МОКП с анионами $I_2$ -bpdc

При использовании  $H_2(I_2$ -bpdc) было получено 7 новых МОКП, представленных в таблице 3

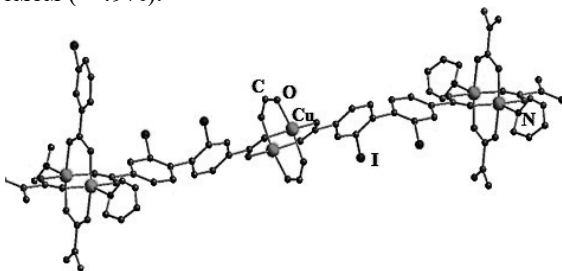
Таблица 3. Список соединений с анионом  $I_2$ -bpdc, полученных в работе, и методы их характеристики

Шифр	Формула	Методы исследования
<b>A22</b>	$[Zn_2(I_2$ -bpdc)(H(I <sub>2</sub> -bpdc)) <sub>2</sub> dabco <sub>2</sub> ]	РСА
<b>A23</b>	$[Cu_2(I_2$ -bpdc) <sub>2</sub> bpe]	РСА, РФА, ТГА
<b>A24</b>	$[La_2(I_2$ -bpdc) <sub>3</sub> (DMF) <sub>4</sub> ]	РСА
<b>A25</b>	$[Nd_2(I_2$ -bpdc) <sub>3</sub> (DMF) <sub>4</sub> ]	РСА
<b>A26</b>	$[Sm_2(I_2$ -bpdc) <sub>3</sub> (DMF) <sub>4</sub> ]	РСА
<b>A27</b>	$[Gd_2(I_2$ -bpdc) <sub>3</sub> (DMF) <sub>4</sub> ]	РСА
<b>A28</b>	$[Dy_2(I_2$ -bpdc) <sub>3</sub> (DMF) <sub>4</sub> ]	РСА

В **A22** к каждому атому Zn координированно три карбоксильные группы (Zn–O = 1,890–2,845 Å) и одна молекула dabco (Zn–N = 1,975–1,994 Å). Карбоксилаты связывают атомы Zn в зигзагообразные цепочки, которые, в свою очередь, связываются dabco в трехмерный каркас с

квадратными порами с доступным объемом  $\approx 61\%$ . Это высокий показатель, который, по-видимому, достигается благодаря использованию относительно длинного дикарбоксилатного линкера.

**A23** состоит из биядерных строительных блоков  $\{\text{Cu}_2(\text{OOCR})_4(\text{bpc})_{2/2}\}$  (тип «китайского фонарика»). Длина связи Cu–O в **A23** составляет 1,953–2,153 Å, а связи Cu–N – 1,994–2,114 Å. Торсионный угол между двумя фенильными фрагментами bpc-I<sub>2</sub> составляет 106°. Таким образом, биядерные фрагменты  $\{\text{Cu}_2(\text{OOCR})_4(\text{bpc})_{2/2}\}$  развернуты друг относительно друга (Рис. 7). Благодаря этому они образуют не слой, как в ряде вышеописанных случаев, а трехмерную структуру с сильно искривленными квадратными порами. Данный МОКП обладает достаточно большим доступным объемом ( $\approx 49\%$ ).



**Рисунок 7.** Цепочки биядерных фрагментов  $[\text{Cu}_2(\text{I}_2\text{-bpdc})_2\text{bpc}]$  (**A23**).

МОКП **A24–A28**  $[\text{Ln}_2(\text{I}_2\text{-bpdc})_3(\text{DMF})_2]$  имеют одинаковое строение, однако из-за разупорядочения гостевых молекул кристаллизуются в различных сингониях. Они состоят из биядерных фрагментов  $\{\text{Ln}_2(\text{OOCR})_6(\text{DMF})_4\}$ , схожих с описанными выше для комплексов с 2,5-I-bdc-линкерами. Они формируют трехмерную структуру, в которой квадратные поры «декорированы» атомами иода. Длины связей Ln–O составляют 2,246–2,498 Å. В данных структурах свободный объем составляет  $\approx 44\text{–}48\%$ , что гораздо больше, чем для каркасов на основе  $\text{Ln}^{3+}$  с 2,5-I-bdc (см. выше). Мы полагаем, что это связано с большей длиной структурно жесткого линкера I<sub>2</sub>-bpdc в сравнении с 2,5-I-bdc.

### Строение МОКП с анионами I<sub>2</sub>-ndc

При использовании  $\text{H}_2(\text{I}_2\text{-ndc})$  было получено 2 новых МОКП, представленных в таблице 4.

**Таблица 4.** Список соединений с анионом 4,8-диiodонафталин-2,6-дикарбоновой кислоты, полученных в работе, и методы их характеристики

Шифр	Формула	Методы исследования
<b>A29</b>	$[\text{Zn}(\text{I}_2\text{-ndc})(\text{DMF})]$	РСА
<b>A30</b>	$[\text{Zn}_2(\text{I}_2\text{-ndc})_2\text{dabco}]$	РСА

МОКП этой серии представляют особый интерес, так как ранее не было описано ни одного примера МОКП с I<sub>2</sub>-ndc. В **A29** обнаруживаются

обычные для МОКП на основе Zn(II) биядерные строительные блоки  $\{Zn_2(OOCR)_4(DMF)_2\}$  ( $Zn-O = 2,000-2,033 \text{ \AA}$ ). Эти фрагменты связываются друг с другом посредством карбоксилатных лигандов в слои, образуя 2D-координационный полимер. Как и в другом двумерном МОКП **A9**, атомы иода направлены наружу полимерных слоев, что делает их стерически доступными для образования ГС.

**A30** был получен аналогично предыдущей методике, однако в реакционную смесь был добавлен dabco. В данном случае наблюдается появление строительных блоков аналогичного типа. Длины связей Zn-O составляют 2,017–2,046 Å, Zn-N 2,055–2,059 Å. Биядерные фрагменты связываются друг с другом с помощью I<sub>2</sub>-ndc в слои, которые, в свою очередь, за счет мостиковых N-донорных линкеров образуют 3D МОКП с квадратными порами. В данной структуре доступный для растворителя объем составляет 35%.

### Сорбция и разделение смесей на МОКП на основе 2-I-bdc

Перед проведением сорбционных экспериментов образцы были исследованы на стабильность при удалении гостевых молекул (активация). Для этого МОКП выдерживались в легкокипящем растворителе (ацетон, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) в течение 48 ч с последующей сушкой в динамическом вакууме при повышенной температуре. Образцы, которые сохраняют пористую структуру по данным РФА, были исследованы в экспериментах по разделению смесей органических субстратов.

Целесообразно было сравнить селективность сорбции двух комплексов, которые очень близки по строению – **A1** и [Zn<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>dabco]. Результаты приведены в таблице 5. Можно отметить, что **A1** демонстрирует более низкую селективность в экспериментах со смесями бензол/циклогексан, CHCl<sub>3</sub>/гексан, CHCl<sub>3</sub>/бензол чем [Zn<sub>2</sub>bdc<sub>2</sub>dabco]. В смесях галогенбензол/толуол (как хлор-, так и бром-) поведение **A1** и [Zn<sub>2</sub>bdc<sub>2</sub>dabco] практически идентично.

**Таблица 5.** Селективность разделения смесей

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

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

**A2**, **A3** и **A6** также представляют собой трехмерные пористые МОКП, в связи с чем изучение их сорбционных свойств представляло очевидный интерес. Результаты представлены в таблице 6. При разделении бензола и циклогексана были получены очень высокие показатели селективности (44:1) на образце **A2** – одни из самых высоких из описанных в литературе на данный момент. Это может быть связано с эффектом взаимопрорастания в данном МОКП, благодаря чему узкие поры блокируют возможность поглощения циклогексана из его смеси с бензолом. Стоит отметить, что **A6** продемонстрировал обратную селективность.

**Таблица 6.** Селективность разделения смесей

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

МОКП **A2**, **A3** и **A6** легче поглощают 1,2-дихлорэтан из его смеси с бензолом, чем каркасы семейства dabco. Для смеси 1-бромбутан/1-бутанол **A2** и **A3** демонстрируют очень близкую селективность, и, в отличие от **A1**, они предпочтительнее сорбируют 1-бутанол. Кроме того, иодсодержащие образцы продолжают демонстрировать высокую селективность по отношению к 1,2-дибромэтану. МОКП, представленные в таблице 6, являются взаимопроросшими, поэтому можно предположить, что в данном случае размеры пор играют бóльшую роль в селективности разделения смесей, чем нековалентные взаимодействия.

Помимо органических соединений, была изучена сорбция I<sub>2</sub> на **A1** и [Zn<sub>2</sub>bdc<sub>2</sub>dabco]. Результаты измерений представлены в таблице 7. Хотя и **A1**, и [Zn<sub>2</sub>bdc<sub>2</sub>dabco] легко поглощают I<sub>2</sub> из газовой фазы, их поведение различно. Сорбционная емкость [Zn<sub>2</sub>bdc<sub>2</sub>dabco] выше, чем у **A1**, что можно



объяснить тем, что  $[Zn_2bdc_2dabco]$  имеет больший свободный объем (60 против 54%). Однако **A1** демонстрирует лучшую кинетику, что, по нашему мнению, может быть связано с влиянием атомов иода 2-I-bdc, которые способны образовывать галоген...галогенные взаимодействия с  $I_2$ . Один моль комплекса **A6** способен поглощать 1,27 моль иода, что превышает соответствующие значения для обоих каркасов содержащих dabco.

**Таблица 7.** Скорость сорбции иода (моль  $I_2$ / моль МОКП)

Время, мин	20	40	60	80	120	170	200	220
<b>A1</b>	0.18	0.40	0.62	0.86	0.89	0.89	0.89	0.89
$[Zn_2bdc_2dabco]$	0.18	0.28	0.45	0.71	0.90	1.02	1.07	1.14
<b>A6</b>	-	-	-	-	-	-	-	1.27

Образцы **A11** и **A12** также были исследованы в экспериментах по селективности сорбции органических субстратов. Во время активации этих образцов была обнаружена следующая особенность: при удалении гостевых молекул ДМФА структура обоих МОКП изменяется, что было показано с помощью РФА. Однако этот процесс обратим: исходную фазу можно регенерировать путем выдерживания активированного образца в ДМФА. Такой эффект в литературе именуется «дыхание каркасов». Это подразумевает наличие двух или более стабильных форм, отличающихся относительным расположением атомов в пространстве и способных к обратимому переходу друг в друга. Как уже отмечено выше, в этих структурах существует ГС (по данным РСА) между атомом иода МОКП и атомом кислорода гостевой молекулы ДМФА. Соответственно, она может играть роль в стабилизации структуры образцов **A11** и **A12**.

Данные по селективности сорбции комплексов **A11** и **A12** представлены в таблице 8. В случае смесей бромбензол/толуол и 1,2-дибромэтан/бензол оба МОКП продемонстрировали близкие показатели разделения. В случае разделения бензола и циклогексан **A12** показал результаты, близкие к МОКП **A3**; тем не менее, такая степень разделения является довольно низкой для данной смеси. Степень разделения хлороформ/бензол сопоставима с другими результатами, показанными в данной работе. Как и в случаях МОКП **A1-A6**, достаточно высокие показатели разделения были достигнуты в смесях 1,2-дибромэтан\циклогексана и, особенно, гексана. Это подтверждает наши выводы о совокупном влиянии ГС и молекулярно-ситового эффекта на селективность разделения смесей в иодсодержащих МОКП. Дибромэтан в смеси с неароматическими молекулами всегда сорбируется предпочтительнее (эффект ГС), но в случае **A1** степень извлечения выше в смеси с циклогексаном, а в случае **A11** и **A12** в смеси с гексаном (молекулярно-ситовой эффект). Также во всех случаях, смеси 1,2-дибромэтана и 1,2-дихлорэтана с бензолом разделяются значительно хуже. Можно

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

**Таблица 8.** Селективность разделения смесей

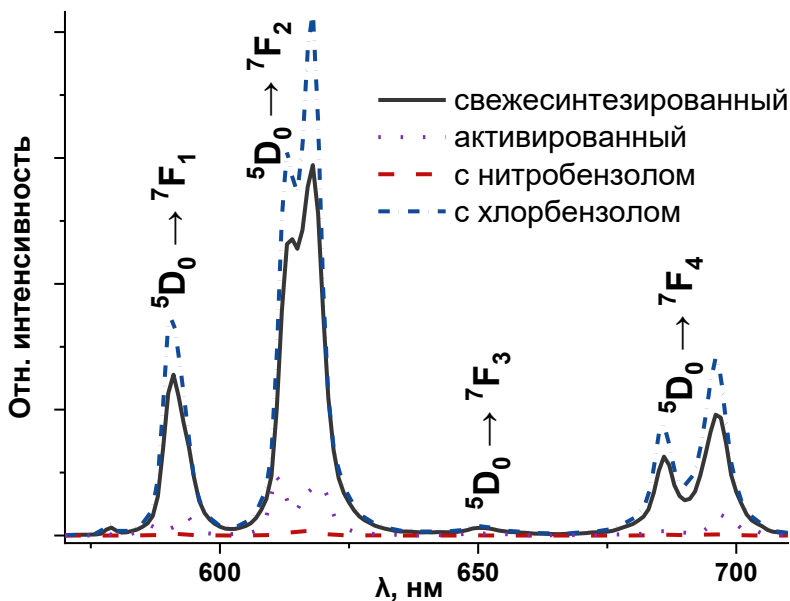
№	Соединения	A11	A12
1	бензол/ циклогексан	6:1	10.6:1
2	бромбензол/ толуол	0.9:1	1.1:1
3	хлороформ/ бензол	2.2:1	1.5:1
4	1,2-дибромэтан/ циклогексан	25.7:1	8.1:1
5	1,2-дибромэтан/ гексан	103:1	94:1
6	1,2-дибромэтан/ бензол	1.3:1	1.5:1
7	1,2-дихлорэтан/ бензол	1.5:1	1:1

### Люминесцентные свойства

Фотолюминесцентные свойства МОКП активно изучаются, в особенности в контексте возможности разработки высокочувствительных оптических сенсоров на взрывчатые вещества класса нитроаренов, некоторые экополлютанты и др. Галогенные связи способны влиять на люминесцентные свойства различных материалов, причем возможно как разгорание люминесценции при образовании комплексов с ГС, так и ее тушение из-за эффекта тяжелого атома. **A17** и **A18** продемонстрировали наиболее интенсивные пики переходов в ионах  $\text{Ln}^{3+}$  из серии образцов состава  $[\text{Ln}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]$ . Поэтому они были выбраны для исследования изменения их эмиссии при добавлении гостевых молекул различных органических соединений. Спектры люминесценции **A18** при  $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм, с включенными гостевыми молекулами, а также активированного образца показаны на Рис. 8.

В обоих случаях (**A17** и **A18**) показано практически полное тушение люминесценции при добавлении нитробензола. Такой эффект известен для многих МОКП, как правило, его связывают с переносом электронов с ароматической системы лигандов на электроноакцепторный нитробензол.

Значительное увеличение квантового выхода люминесценции было показано при добавлении хлорбензола в качестве гостевой молекулы к комплексу **A18**. В данном случае квантовый выход равен 10%. Для сравнения, в случае активированного образца квантовый выход не удалось определить (из-за низкой интенсивности), а для свежесинтезированного образца он составил 4,5%. Таким образом, относительно свежесинтезированного образца квантовый выход вырос почти в 2,5 раза.



**Рисунок 8.** Спектры эмиссии  $[\text{Eu}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]$  (**A18**) с добавлением аналитов, при  $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм.

Скорее всего, такое влияние на люминесцентные свойства связано с образованием галогенных связей между атомом иода МОКП и атомом хлора гостевой молекулы хлорбензола, в связи с чем увеличивается жесткость структуры и подавляются безызлучательные пути перехода.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Zaguzin, A. S., Sukhikh, T. S., Kolesov, B. A., Sokolov, M. N., Fedin, V. P., Adonin, S. A. Iodinated vs non-iodinated: Comparison of sorption selectivity by  $[Zn_2(bdc)_2dabco]_n$  and superstructural 2-iodoterephthalate-based metal-organic framework // *Polyhedron*. – 2022. – V. 212. – 115587.
2. Zaguzin, A. S., Sukhikh, T. S., Sakhapov, I. F., Fedin, V. P., Sokolov, M. N., Adonin, S. A. Zn(II) and Co(II) 3D Coordination Polymers Based on 2-Iodoterephthalic Acid and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane: Structures and Sorption Properties // *Molecules*. – 2022. – V. 27. – N. 4. – 1305.
3. Zaguzin, A. S., Mahmoudi, G., Sukhikh, T. S., Sakhapov, I. F., Zherebtsov, D. A., Zubkov, F. I., Valchuk, K. S., Sokolov, M. N., Fedin, V. P., Adonin, S. A. 2D and 3D Zn(II) coordination polymers based on 4'-(Thiophen-2-yl)-4,2':6',4''-terpyridine: Structures and features of sorption behavior // *J. Mol. Struct.* – 2022. – V. 1255. – 132459.
4. Zaguzin, A. S., Bondarenko, M. A., Abramov, P. A., Rakhmanova, M. I., Sokolov, M. N., Fedin, V. P., Adonin, S. A. Two-Dimensional and Three-Dimensional Coordination Polymers Based on Ln(III) and 2,5-Diiodoterephthalates: Structures and Luminescent Behavior // *Inorganics*. – 2022. – V. 10. – N. 12. – 262.
5. Загузин А. С., Спиридонова Д. В., Новиков А. С., Рахманова М. И., Жеребцов Д. А., Федин В. П., Адонин С. А. Двухмерный координационный полимер на основе Zn(II) и 5-иодизофталата: синтез, строение и особенности электронного строения // *Изв. Академии наук. Сер. химич.* – 2023. – Т. 72. – №. 1. – С. 177–183.
6. Загузин А. С. Металл-органические координационные полимеры на основе иодтерефталевой кислоты: синтез, строение и свойства // XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии. 03-08 октября 2021 г. – Туапсе. С. 175.
7. Загузин А.С. Адонин С.А. Металл-органические координационные полимеры на основе иодзамещённых дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства // XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. 5-8 апреля 2022 г. – Москва. С 33.
8. Загузин А.С. Синтез, строение и свойства металл-органических координационных полимеров на основе иодзамещённых карбоновых кислот. // XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022». 11 - 22 апреля 2022. – Москва.
9. Загузин А.С. Металл-органические координационные полимеры на основе иодзамещённых тере- и изофталевой кислот: синтез, строение и свойства. // XXXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI

веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. 16 - 19 мая 2022. – Томск. С 72.

10. Загузин А.С. Синтез, строение и свойства металл-органических координационных полимеров на основе иодзамещённых изо- и терефталевых кислот// XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений». 18-23 сентября 2022 г. – Туапсе. С 151.
11. Загузин А.С. Металл-органические координационные полимеры на основе иодзамещённых дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства// VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022. 27-30 сентября 2022 г. – Новосибирск. С 61.

### **Благодарности**

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

ЗАГУЗИН Александр Сергеевич

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

---

Подписано к печати и в свет 19.04.2023

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

---

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 51

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090