

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

На правах рукописи

ДЕМАКОВ Павел Андреевич

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ
С АЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ МОСТИКАМИ: СТРОЕНИЕ, СИНТЕЗ И
СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

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

Новосибирск – 2021

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ	6
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1. Дыхание металл-органических координационных полимеров	14
1.1.1. Подходы к классификации дыхания.	15
1.1.2. Дыхание, сопровождающееся изменениями в координационном узле	18
1.1.3. Дыхание за счёт линкера	24
1.2. Методы исследования структурной динамики в МОКП	31
1.3. Строение и свойства МОКП на основе аниона <i>транс</i> -1,4-циклогександикарбоновой кислоты и её ближайших аналогов	35
1.3.1. Лиганды с алифатическим и алициклическим остовом в химии металл-органических координационных полимеров.	35
1.3.2. Функциональные свойства МОКП с насыщенными аналогами терефталевой кислоты.	39
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	54
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	67
3.1. Строение и синтез полученных соединений.	67
3.1.1. Координационные полимеры chdc^{2-} с двухзарядными катионами металлов	68
3.1.2. Координационные полимеры chdc^{2-} с катионами редкоземельных металлов.	82
3.1.3. Координационные полимеры odabco с двухзарядными катионами.	95
3.2. Функциональные свойства полученных соединений.	112
3.2.1. Магнитные свойства соединений с <i>транс</i> -1,4-циклогександикарбоксилатом.	112
3.2.2. Спектры диффузного отражения цинковых координационных полимеров с алициклическими лигандами.	115
3.2.3. Люминесцентные свойства соединений 12 _{Ln} и 13 _{Ln} .	117
3.2.4. Дыхание и сорбционные свойства $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})] \cdot 2\text{NMP}$	124
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	134
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	136
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	137
БЛАГОДАРНОСТИ	154
ПРИЛОЖЕНИЕ	155

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БЭТ – модель адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера

ДО – спектроскопия диффузного отражения

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ИК – инфракрасная спектроскопия

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

КЧ – координационное число

МИ – магнитные измерения

МНК – метод наименьших квадратов

МОКП – металл-органический координационный полимер

МОК – металл-органический каркас

ПГС – пространственная группа симметрии

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ТЛ – спектроскопия твердотельной люминесценции

СИ – сорбционные измерения

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

4,4'-bpy – 4,4'-бипиридил

bpy – 2,2'-бипиридил

CHN – элементный C,H,N-анализ

chox – эпоксид циклогексена

dabco – 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан

DMA – N,N-диметилацетамид

DMF – N,N-диметилформаид

dox – диоксан

dpyg – 1,2-ди(4-пиридил)гликоль

DVB – дивинилбензол

EtOAc – этилацетат

EtOH – этанол

H₂adp – адипиновая кислота

H₂bcodc – 1,4-бициклооктандикарбоновая кислота

H₂bdc – терефталеваа кислота

H₂bpdc – 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота

H₂cdc – 1,5-кубандикарбоновая кислота

H₂chdc – транс-1,4-циклогександикарбоновая кислота

H₂ndc – 2,6-нафталиндикарбоновая кислота

H₂(NH₂-bdc) – аминотерефталеваа кислота

HOAc – уксусная кислота

H₂pzdc – 2,3-пиразиндикарбоновая кислота

IAST – теория идеальных адсорбционных растворов

LMCT – перенос заряда с лиганда на металл

MLCT – перенос заряда с металла на лиганд

NMP – N-метилпирролидон

odabco – 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-N,N'-диоксид

phen – 1,10-фенантролин

QY – квантовый выход

STP – нормальные условия

THF – тетрагидрофуран

tipb – 1,3,5-трис(*n*-имидазолилфенил)бензол

ur – уротропин

WLED – белые люминесцентные источники света

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются активно исследуемым классом соединений в неорганической химии, химическом материаловедении и смежных областях. Возможность направленного дизайна структур, а также варьирования их свойств путём выбора металлоцентра и органических лигандов, открывает практически неограниченные перспективы получения функциональных материалов, обладающих управляемыми каталитическими, сорбционными, оптическими, сенсорными, магнитными свойствами. Количество публикаций, посвященных исследованию МОКП, исчисляется десятками тысяч в год и показывает непрерывно растущий интерес научного сообщества к этому классу материалов. На данном этапе умеренно проработаны методики «зелёного» и энергоэффективного синтеза, известен достаточно широкий набор дешевых и промышленно доступных исходных материалов, достигнуты рекордные значения удельных площадей поверхности и достаточные показатели термической и химической стабильности, что позволяет считать координационные полимеры перспективными для промышленного применения.

Несмотря на многообразие известных примеров, подавляющее большинство МОКП построены на основе ароматических карбоксилатных и N-донорных лигандов, обладающих собственной структурной жесткостью и повышающих предсказуемость образующейся полимерной решетки. Обособленное место в химии координационных полимеров занимают алифатические и алициклические мостики, использование которых приводит к другим, зачастую кардинально отличающимся свойствам МОКП – оптическим, адсорбционным, термическим. Кроме того, низкая структурная жесткость алифатического остова может обеспечивать совершенно новое явление, нехарактерное для ароматических фрагментов – конформационное дыхание, приводящее к значительной вариативности координационной решетки и имеющее перспективы в селективной сорбции и хранении субстратов в устойчивом виде. Алициклические лиганды, с химической и физико-химической точки зрения крайне близкие алифатическим, тем не менее, обладают несколько большей структурной жесткостью, что предпочтительно для синтеза кристаллических координационных полимеров на их основе с сохранением уникальных свойств, присущих насыщенному остову. Настоящая работа направлена на разработку методов синтеза металл-органических координационных полимеров с алициклическими мостиковыми лигандами,

установление их строения и систематическое исследование их функциональных свойств.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на промышленную доступность ряда алициклических дикарбоновых кислот, химия МОКП на их основе развита недостаточно, а ограниченной систематизации их свойств посвящены лишь единичные краткие обзоры. Отчасти это может быть связано с конформационной лабильностью данных лигандов, которая на этапе синтеза затрудняет сборку регулярной периодической координационной решетки, а на этапе характеристики может осложнять применение стандартных методов, особенно рентгеновской дифракции, из-за возможно эффекта дыхания и увеличенного беспорядка в кристаллической структуре. Тем не менее, низкая собственная фотоактивность алифатических и алициклических фрагментов, их повышенная гидрофобность и управляемая динамика пористой структуры делают координационные полимеры на их основе перспективными для исследований в области фотохимии и фотокатализа, получения материалов с уникальным строением и сорбционными свойствами, а также «умных» материалов, структура и свойства которых изменяются под внешним воздействием (англ. stimuli-responsive materials).

Целью работы являлись разработка методик синтеза, установление строения и исследование функциональности новых МОКП с алициклическими лигандами. Поставленные для выполнения данной цели **задачи** включали:

- Получение и установление кристаллических структур новых координационных полимеров на основе *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты H_2chdc и N,N' -диоксида 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана odabco.
- Установление взаимосвязи между различными факторами при синтезе новых МОКП, содержащих данные конформационно подвижные линкеры, и строением образующихся продуктов.
- Исследование оптических свойств получаемых координационных полимеров.
- Исследование сорбционных свойств получаемых пористых координационных полимеров.

Научная новизна работы

Синтезирован и охарактеризован набор современных физико-химических методов 41 новый металл-органический координационный полимер, содержащий конформационно подвижные алициклические лиганды. Для 36 соединений установлена кристаллическая структура методом РСА. Выявлены взаимосвязи между условиями синтеза новых соединений и их строением и составом.

Экспериментально показано, что новый МОКП $[Zn_2(ee\text{-}chdc)(aa\text{-}chdc)(dabco)]$ ($dabco$ – 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан) обладает конформационным дыханием и охарактеризованы три его формы. По данным РСА синтезированные кристаллы относятся к форме с промежуточной пористостью. Активированная форма $[Zn_2(aa\text{-}chdc)_2(dabco)]$ сохраняет перманентную пористость с удельной площадью поверхности $705 \text{ м}^2/\text{г}$. Строение формы $[Zn_2(ee\text{-}chdc)_2(dabco)]$, полученной в результате конформационного перехода, установлено методом РСА для аддукта с эпоксидом циклогексена.

Получен и структурно охарактеризован ряд координационных полимеров $Y(III)$, $Eu(III)$ и $Tb(III)$ на основе H_2chdc и дополнительного хелатного лиганда. Аналогичные соединения $[Y_2(bpy)_2(chdc)_3]$ и $[Y_2(phen)_2(chdc)_3] \cdot 0.5DMF$ проявляют синюю фотолюминесценцию, причем квантовый выход для первого соединения более чем в 25 раз выше, чем для второго, что связано с разупорядочения молекулы фенантролина. Показана возможность синтеза гетерометаллических соединений $[Ln_2(bpy)_2(chdc)_3]$ с сохранением кристаллической структуры исходной фазы.

Использование конформационно подвижного и электронейтрального лиганда $odabco$ позволяет получать координационные полимеры с положительно заряженным каркасом и большим структурным многообразием, что актуально для синтеза материалов, проявляющих селективные анионообменные свойства.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установление условий и закономерностей синтеза координационных полимеров, содержащих лиганды с алициклическим остовом, является важным вкладом в фундаментальные знания в области координационной и супрамолекулярной химии. Полученные результаты могут быть использованы в научно-исследовательской практике организаций, которые осуществляют исследования в направлении синтеза и

изучения реакционной способности координационных соединений, а также в учебных курсах ведущих образовательных организаций России химического профиля.

Измерена адсорбция промышленно важных газов: углекислого газа, метана, азота, а также паров бензола и циклогексана металл-органическим каркасом $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$. Рассчитанные факторы селективности для бинарных газовых смесей согласуются с алифатической природой внутренней поверхности этого сорбента. Объем сорбируемого из газовой фазы бензола ($125 \text{ см}^3/\text{г}$ или $5.58 \text{ ммоль}/\text{г}$ при 298 К) является одним из рекордных для координационных полимеров со сходными геометрическими характеристиками пор.

Установлены высокие квантовые выходы фотолюминесценции (от 46% до 63%) индивидуальных соединений $[\text{Ln}_2(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3]$, их устойчивость к нагреванию до 300°C и возможность изменения цвета эмиссии в широком диапазоне путём получения гетерометаллических фаз переменного состава. Получен белый люминофор с эффективной цветовой температурой более 6100 К и квантовым выходом 20% при длине волны возбуждающего света 360 нм , что делает серию $[\text{Ln}_2(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3]$ перспективной для использования в люминесцентных источниках света.

Впервые получены и структурно охарактеризованы ряд МОКП марганца(II) и цинка(II), содержащих *odabco* в качестве единственного мостикового лиганда. Методом спектроскопии диффузного отражения показано, что пористые МОКП Zn(II), содержащие алициклические лиганды *odabco* или chdc^{2-} , обладают крайне низким поглощением в УФ/видимой области, что делает их перспективными системами для фотохимических, фотокаталитических и люминесцентных исследований.

Методология работы

Данная работа выполнена в области синтетической химии комплексных соединений. Значительную часть работы составляют оптимизация методик синтеза металл-органических координационных полимеров и выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа (РСА), проводившегося, в том числе, с использованием синхротронного излучения. Ряд соединений включения был получен через обмен растворителя в порах в твердом теле. Для достоверной характеристики и доказательства чистоты полученных соединений в работе проводились также рентгенофазовый анализ (РФА), элементный (С, Н, N, Cl, редкие земли) анализ,

термогравиметрический анализ (ТГА), ИК-спектроскопия. При дальнейшем исследовании физико-химических свойств использовались данные РФА и ТГА, современные методы измерения магнитной восприимчивости и магнитного момента, запись спектров диффузного отражения и люминесценции в твердом теле, сорбция газов и углеводородов из газовой фазы, термохимические расчеты.

Положения, выносимые на защиту:

- методики синтеза и данные о строении новых координационных полимеров
- результаты изучения сорбционного поведения пористого координационного полимера $[Zn_2(chdc)_2(dabco)]$ и термохимических расчетов на основе сорбционных данных
- результаты изучения оптических свойств новых координационных полимеров цинк(II) и фотолюминесцентных свойств соединений серии $[Ln_2(bpy)_2(chdc)_3]$ и $[Ln_2(phen)_2(chdc)_3]$

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.

Апробация работы

Результаты, полученные в рамках работы по теме диссертации, докладывались автором на 6 конференциях: IX научная конференция молодых ученых «Инновации в Химии: достижения и перспективы» (2018, Москва), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (2019, Москва), 14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry ISMSC2019 (2019, Lecce, Italy), Mendeleev-2019 (2019, Санкт-Петербург), 3rd International Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers EuroMOF-2019 (2019, Paris, France), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (2021, Москва). 4 доклада отмечены дипломами II и III степени за лучший устный доклад.

Публикации

Результаты работы представлены в 6 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, из них 4 статьи – в российских журналах и 2 статьи – в международных. Опубликовано тезисы 6 докладов на российских и зарубежных конференциях.

Личный вклад автора

Диссертантом самостоятельно проводились все описанные в экспериментальной части синтеза, интерпретация данных РФА и элементного анализа, ИК-спектров, термограмм, спектров диффузного отражения и люминесценции, а также пробоподготовка для элементного анализа, ТГА, сорбционных измерений, записи спектров диффузного отражения и люминесценции. Рентгеноструктурный анализ от пробоотбора до публикации cif-файлов проводился самостоятельно, либо совместно с к.х.н. Д.Г. Самсоненко. Сорбционные измерения и интерпретация их результатов проводились совместно с к.х.н. К.А. Коваленко. Магнитные измерения выполнены к.х.н. А.С. Богомяковым (МТЦ СО РАН) и А.Ю. Андреевой. ИСП-МС анализ на редкоземельные элементы выполнен С.С. Волынским. Обсуждение результатов и подготовка публикаций велись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует 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» паспорта специальности 02.00.01- неорганическая химия.

Объём и структура работы

Диссертация изложена на 176 страницах, содержит 67 рисунков и 11 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), обсуждения результатов (гл. 3), выводов, заключения и списка литературы (159 ссылок).

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), а также в рамках проектов РФФ 14-23-00013 (руководитель В.П. Федин), РФФИ 18-29-04001 (руководитель В.П. Федин), РФФИ 19-33-90195 (руководитель Д.Н. Дыбцев) и РФФИ 19-43-543016 совместно с Правительством Новосибирской области (руководитель П.А. Демаков). Исследование было поддержано премией им. академика А.В. Николаева (ИНХ СО РАН).

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – класс координационных соединений, содержащих металлоцентры в виде моно- или полиядерного катиона металла и мостиковые органические лиганды. Разнообразие химической природы компонентов координационного каркаса, структурной геометрии узлов и способов их соединения в периодичные структуры открывает неограниченные возможности дизайна функциональных МОКП. Прежде всего, координационные полимеры выделяются рекордными значениями пористости, намного превосходящими типичные значения для других пористых материалов, например, цеолитов и наноуглеродных материалов. Также представляют большой фундаментальный и прикладной интерес селективные сорбционные [1 – 3], каталитические [4 – 7], фотофизические [8 – 13], магнитные [14,15], ионотранспортные [16,17] и многие другие свойства МОКП. По этой причине, металл-органические координационные полимеры на данный момент являются одним из наиболее исследуемых классов соединений с числом научных публикаций и обзоров по теме, измеряемым десятками тысяч в год.

Химические и физико-химические свойства МОКП неизбежно обусловлены свойствами их составляющих. Так, пористость достигается использованием структурно жестких мостиков, среди которых доминируют анионы ароматических ди- и поликарбоновых кислот. Характерным и наиболее распространенным примером является терефталат – анион простейшей линейной и легкодоступной ароматической дикарбоновой кислоты H_2bdc . *Транс*-1,4-циклогександикарбоновая кислота (H_2chdc) является структурным аналогом терефталевой кислоты, содержащим алициклическое ядро (циклогексановое кольцо) вместо бензольного. Однако фундаментальные отличия H_2chdc в электронном строении (отсутствие ароматичности) и конформационная изомерия циклогексанового кольца приводят к принципиально другим физико-химическим свойствам – слабому поглощению и испусканию в УФ/видимой области спектра, повышенной гидрофобности и возможности конформационных переходов (динамики) лиганда в составе координационного полимера. Как следствие, эти факторы отражаются на конечных функциональных свойствах МОКП с алициклическим фрагментом – оптических и сорбционных, в том числе за счёт конформационной подвижности и специфических межмолекулярных взаимодействий, которые отсутствуют в «ароматических» аналогах [18].

Стоит отметить, что координационные полимеры с алифатическими и алициклическими мостиками исследованы существенно меньше ароматических.

Например, по состоянию на ноябрь 2020, Кембриджский банк структурных данных содержал 159 структур МОКП с анионом *транс*- chdc^{2-} и почти в 20 раз больше структур с анионом bdc^{2-} – 2780. Из этого следует вывод, что химия координационных полимеров с алифатическими и алициклическими фрагментами, которые обладают уникальными и важными свойствами, требует больше систематических усилий исследователей. Изучение дышащих МОКП и МОКП с алициклическими мостиками представляет значительный научный интерес, а также прикладной интерес с точки зрения получения т.н. «умных» полифункциональных материалов, строение и свойства которых могут изменяться в зависимости от внешних стимулов. Одним из самых интересных и важных свойств координационных полимеров с неароматическими молекулами является способность к обратимым конформационным перестроениям органического лиганда, которые приводят к измерению геометрических параметров внутренних пор и каналов – т.н. «дыхание» каркаса. Этому феномену посвящена значительная часть настоящего исследования.

Анион chdc^{2-} , будучи алициклическим аналогом терефталата – самого распространенного ароматического лиганда в химии МОКП, является основным объектом исследования данной диссертации и, в частности, обзора литературы. Литературный обзор состоит из трех основных разделов. В первом разделе обсуждается феномен структурной динамики (дыхания) координационных полимеров с принципами её классификации и примерами. Во втором разделе кратко обсуждаются основные методы исследования дышащих МОКП. Третий раздел посвящен литературным данным о координационных полимерах на основе chdc^{2-} и некоторых его аналогов – особенностях их строения, свойств и взаимосвязи этих свойств с алициклической природой мостикового лиганда.

1.1. Дыхание металл-органических координационных полимеров

Дыхание, в самом базовом понимании этого слова, это процесс поглощения воздуха легкими, происходящим за счет их переменного расширения и сжатия. Похожая аналогия применяется к пористым МОКП (рис. 1), в составе которых присутствуют металлоцентры и органические лиганды с некоторой степенью структурной лабильности. Под дыханием металл-органического каркаса подразумевается наличие двух (или более) стабильных форм, отличающихся относительным расположением атомов в пространстве и способных к обратимому

переходу друг в друга, сопровождающемуся изменением объема пор и/или структурных параметров каркаса.

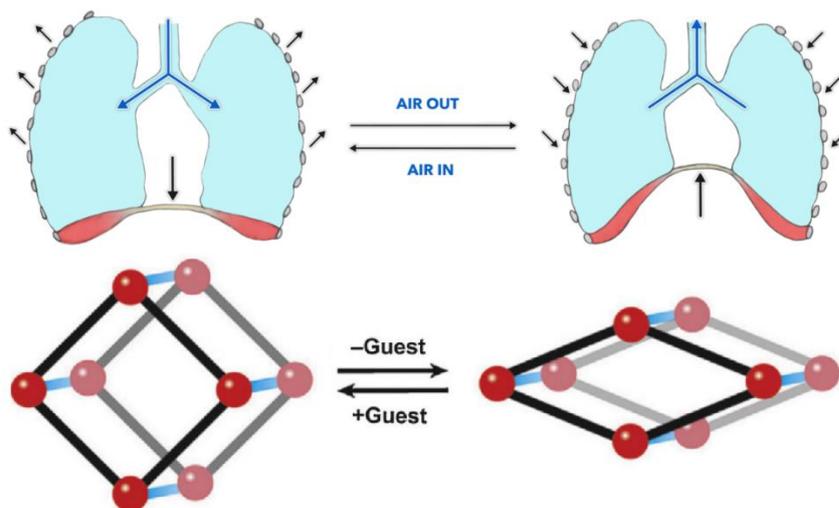


Рис. 1. Схематичное изображение дыхания легких и пористой координационной решетки.

S. Kitagawa в одном из своих ранних обзоров [19] указывает на смещение межатомных расстояний в 0.8 \AA как на границу между «полноценным» дыханием и незначительными изменениями в структуре координационного каркаса. Согласно его классификации, дышащие каркасы относятся к т.н. третьему поколению металл-органических координационных полимеров. Для них характерно обратимое изменение структуры при удалении гостевых молекул (активации) или других внешних воздействиях, таких как температура, механическое воздействие и электрическое поле. Возможность управляемого переключения структуры каркаса и его функциональных свойств делает процессы дыхания МОК перспективной основой для создания материалов с эффектом памяти, записи информации, селективной адсорбции и детектирования различных молекул.

1.1.1. Подходы к классификации дыхания

В одном из классических обзоров [20] S. Kitagawa и соавторы выделяют шесть основных типов дыхания МОК (рис. 2):

I. Деформация или относительное движение одномерных цепочек

II. Параллельное смещение слоёв

III. Сближение/удаление слоёв в перпендикулярном направлении

IV. Сближение/удаление структурно жестких слоёв или цепочек, входящих в состав трехмерной решетки, за счет подвижности мостикового лиганда, связывающего эти фрагменты. Такой вид дыхания вызывает деформацию решетки в одном или двух направлениях из трех

V. Сжатие/раскрытие трехмерной решетки, образованной эквивалентными мостиковыми лигандами в трех направлениях

VI. Относительное смещение взаимопроникающих трехмерных структурно жестких решеток

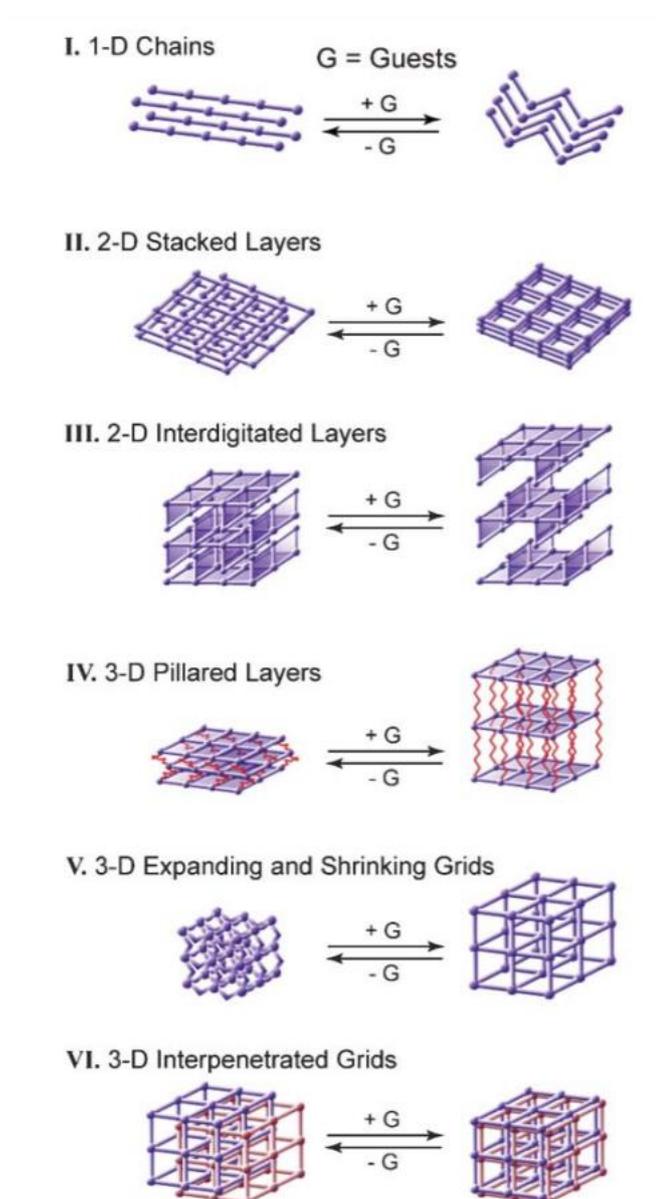


Рис. 2. Иллюстрация типов дыхания МОКП согласно обзору [20].

Как видно, данный подход является исключительно геометрическим, рассматривающим перестройку каркаса в целом, не касаясь локальных особенностей структуры, сопровождающих эти перестройки. Несколько иначе акценты расставлены в систематическом обзоре Jenkins и соавторов [21]. Они разделяют дышащие МОК по размерности их структурно жесткой части (от 0D до 3D), а также значительное внимание уделяют видам структурных перестроек лиганда на молекулярном уровне, выделяя:

- искривление жесткого лиганда (rigid linker bending)
- вращение жестких фрагментов лиганда (rigid linker twisting)
- свободное изменение конформации лиганда (flexible linker twisting и fully flexible linker),

а также смешанные виды деформаций.

Verpoort и соавторы в своём обзоре [22] полностью уходят от геометрического подхода и рассматривают дыхание исключительно на локальном молекулярном уровне как изменения в строении металлоцентра (узла) или органической части каркаса с классификацией, близкой к обзору Jenkins [21]. Стоит отметить, что в большинстве случаев локальные изменения зависят от межмолекулярных взаимодействий каркаса с гостевыми молекулами, а также от взаимодействия между фрагментами кристаллической решетки каркаса, не связанными напрямую. Поэтому в случаях, когда изменение каркаса является составным (например, явно деформируются и координационная геометрия металлоцентра, и органический лиганд), не всегда представляется возможным установить «лидирующий» фактор в этом процессе без глубокого анализа и теоретических расчетов. Детальному рассмотрению невалентных взаимодействий: водородных связей в каркасе, контактов гость-хозяин и других факторов, потенциально направляющим структурные перестройки, посвящена отдельная часть диссертационного обзора.

При наличии нескольких неэквивалентных, но близких по энергии вариантов строения пористого каркаса процесс его обратимой перестройки может сопровождаться нарушением дальнего порядка и аморфизацией кристаллической структуры [23]. Как результат, различные состояния дышащей решетки не всегда могут быть охарактеризованы с однозначным установлением положения всех атомов. В этой связи мы считаем, что подход, описанный в обзоре Verpoort, является более универсальным, позволяющим изучать и классифицировать процессы дыхания МОКП именно по

изменениям на молекулярном уровне, а не по виду изменения общей трехмерной структуры кристалла. При этом в данном обзоре мы сознательно отказываемся от рассмотрения дыхания взаимопроросших и слоистых соединений (так называемое «смещение подрешетки»), так как оно не сопровождается какими-либо изменениями в каркасе на молекулярном уровне и соответственно, не приводит к изменению геометрических характеристик собственно координационной сетки. Анализу динамики металл-органических каркасов с подходами, в той или иной мере соответствующими рассмотренным выше, а также приложениям дыхания МОКП в адсорбции посвящены еще несколько опубликованных обзоров [24 – 27].

1.1.2. Дыхание, сопровождающееся изменениями в координационном узле

а) Изменение координационного числа или геометрии координационного полиэдра

В статье [28] описан синтез координационного полимера $[\text{Co}(2\text{-NH}_2\text{-bdc})(4,4'\text{-bpy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($2\text{-NH}_2\text{-bdc}$ = аминотерефталат) В исходной гидратированной форме ион Co^{2+} имеет октаэдрическое координационное окружение, состоящее из трех карбоксилатных атомов O, атома азота аминогруппы $2\text{-NH}_2\text{-bdc}$, атома азота $4,4'$ -бипиридилного мостика и координированной молекулы воды. Нагревание этого вещества приводит к потере гостевых и координированных молекул воды и образованию квадратно-пирамидального окружения Co^{2+} с координационно ненасыщенным сайтом (рис. 3б). При этом происходит сильное (на 14.5%) сжатие структуры вдоль кристаллографического направления a , сопровождающееся искривлением линейной координации мостиковых $4,4'$ -bpy (рис. 3а). Структурный переход полностью обратим и происходит по типу «монокристалл-монокристалл», исходная открытая форма каркаса восстанавливается при регидратации кристаллов на воздухе.

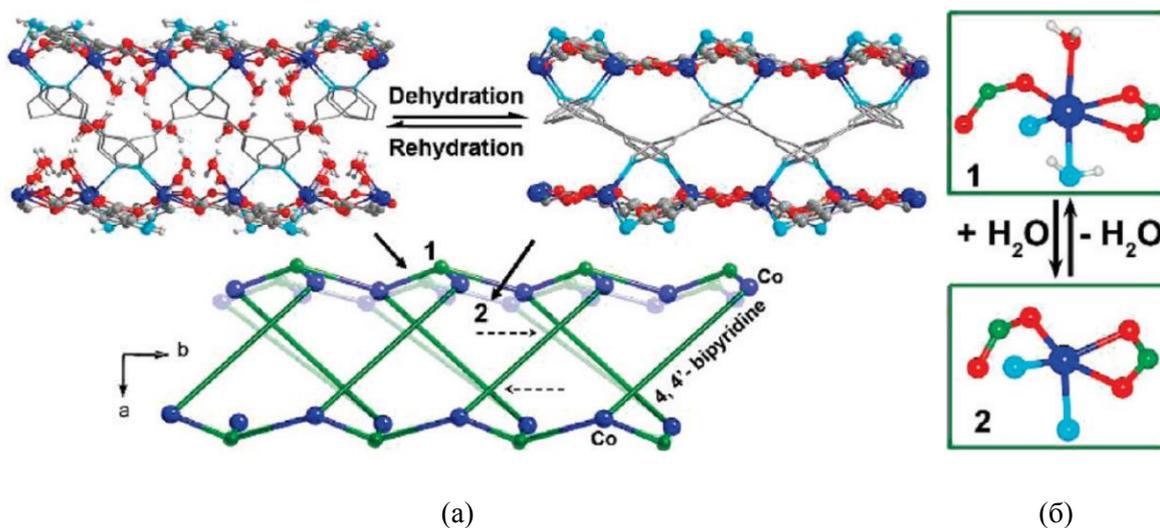


Рис. 3. Проекция вдоль оси c двух форм металл-органического каркаса $[\text{Co}(2\text{-NH}_2\text{-bdc})(4,4'\text{-bpy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]$ **1** и **2** (а) и координационное окружение иона Co^{II} в **1** и **2** (б).

В публикации [29] были описаны сорбционные свойства каркаса $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(4,4'\text{-bpy})]$ (H_2pzdc = 2,3-пирозиндикарбоновая кислота). Ионы Cu^{2+} в активированной форме каркаса находятся в квадратно-пирамидальном окружении, состоящем из карбоксилатных атомов O, а также атомов азота пирозинового и пиридинового циклов. При адсорбции бензола наблюдается значительное увеличение одного из межатомных расстояний Cu–O с уменьшением КЧ меди(II) до 4 с искаженным квадратным окружением (рис. 4а). В аддукте с бензолом эта карбоксильная группа, превратившаяся из мостиковой в монокоординированную, разворачивается практически на 180 градусов, а свободный атом кислорода становится направлен «внутри» поры и взаимодействует с инкорпорированными молекулами бензола. Общая форма каналов при этом изменяется с практически прямоугольной до более сжатой ромбовидной (рис. 4б), по всей видимости, лучше подходящей для множественных межмолекулярных взаимодействий с гостевой молекулой бензола. Данный пример хорошо иллюстрирует неразрывную связь взаимодействий гость-каркас и перестроек в самом каркасе в случае, когда дыхание индуцировано гостевым обменом.

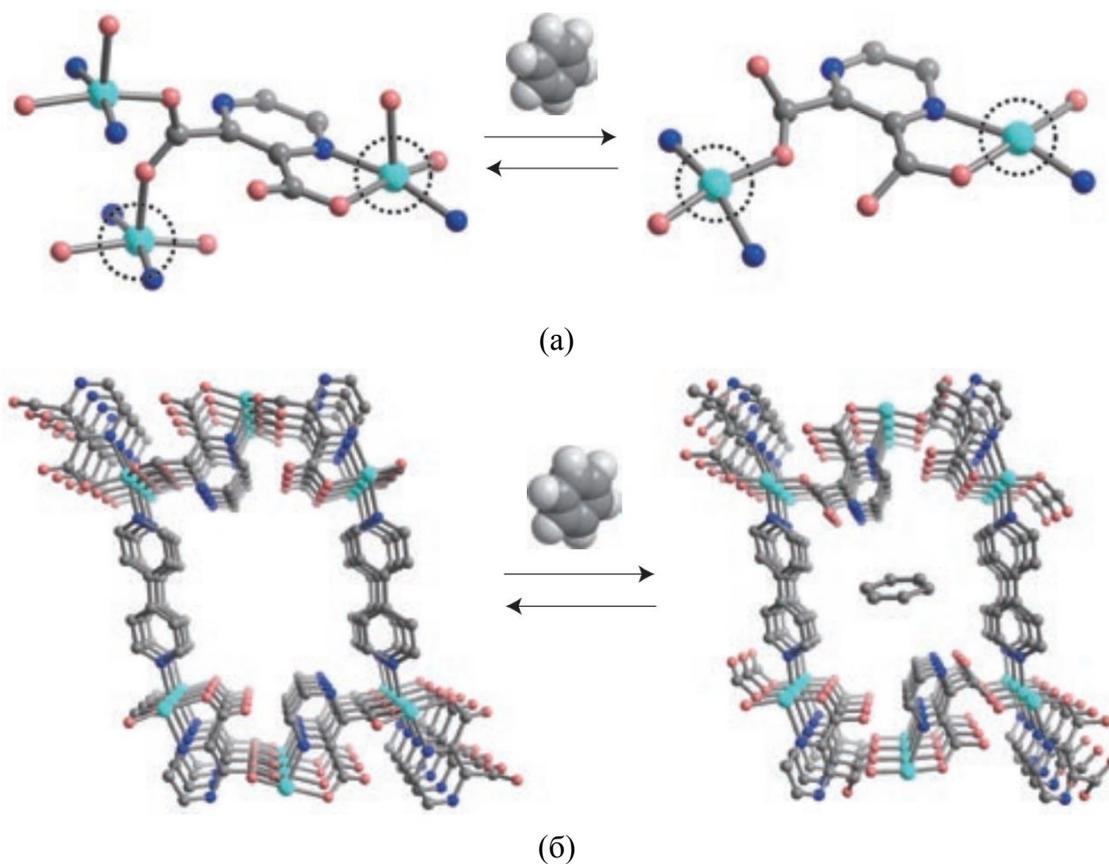


Рис. 4. Ближайшее окружение иона Cu^{II} в двух формах $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{bpy})]$ (а) и вид полимерной решетки вдоль каналов (б).

Чрезвычайно редкий пример обратимой структурной перестройки со сменой топологии рассмотрен в статье [30]. Авторами получен трехмерный координационный полимер состава $[\text{Co}_{1.5}(\text{tipb})(\text{SO}_4)(\text{bdc})_{0.5}](\text{DMF})_{1.75}$ (**BP**, tipb = 1,3,5-трис(*n*-имидазолилфенил)бензол. При хранении на воздухе соединение переходит в дважды взаимопроросший координационный полимер $[\text{Co}_{1.5}(\text{tipb})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{3.6}] \cdot (\text{bdc})_{0.5}(\text{G})_n$ (**RP**) без потери монокристалличности (рис. 5). Перестройка сопровождается частичным разрывом связей между катионами Co^{2+} и терефталатными анионами, присоединением дополнительных молекул воды и, соответственно, увеличением КЧ Co^{2+} с 4 до 6. Присутствие неупорядоченных bdc -анионов в **RP** подтверждено данными ^1H -ЯМР и ВЭЖХ. Была продемонстрирована обратимость процесса: при выдерживании монокристаллов **RP** в течение 10 минут в DMF они переходят в исходную форму **BP**.

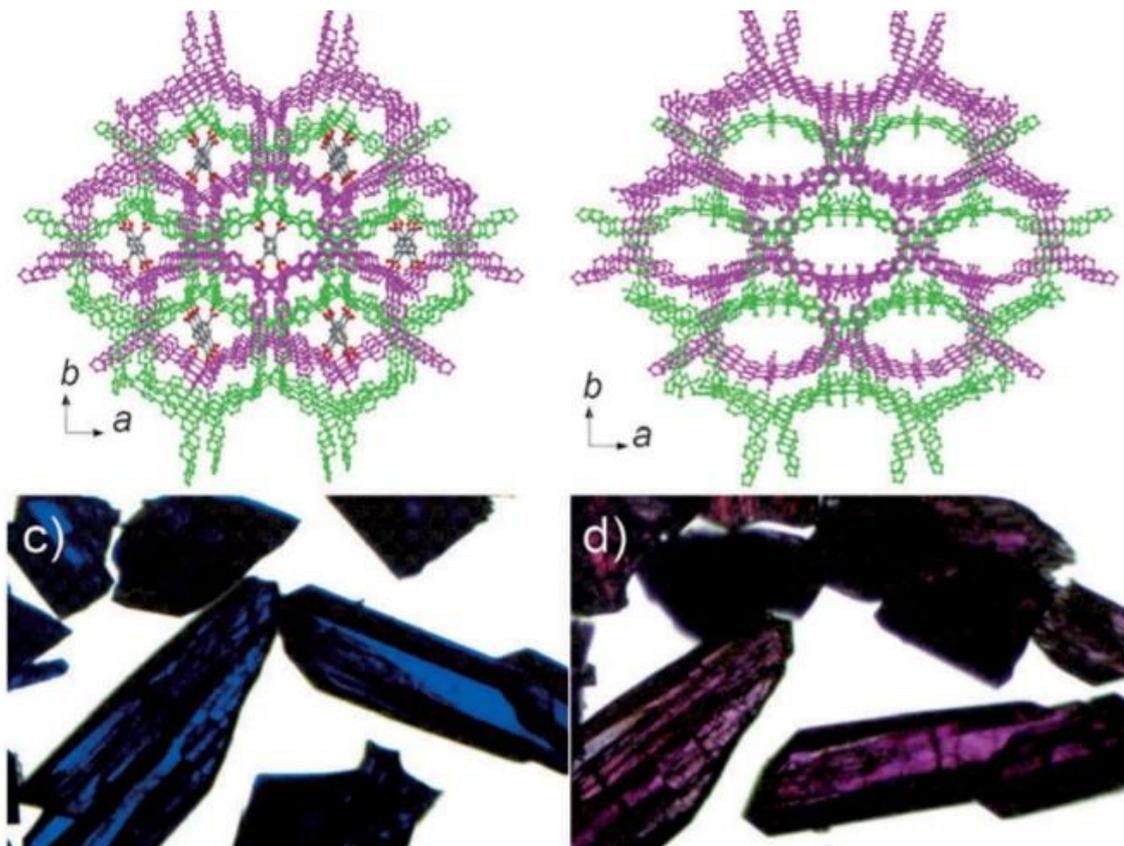


Рис. 5. Проекция форм металл-органического каркаса [30] **BP** и **RP**, соответственно (a, b) и фотографии кристаллов **BP** и **RP** (c, d)

б) Искажение геометрии металлоцентра

В некоторых случаях изменения в металлоцентре при дыхании не связаны со сменой КЧ иона металла или изменением в составе его координационной сферы, однако явно наблюдаемы по изменениям длин связей или валентных/двугранных углов. Ярким примером выраженного дыхания, связанного с относительно небольшими деформациями координационного узла, является широко известная серия металл-органических каркасов $[M(OH)(bdc)]$ (**MIL-53**; $M^{3+} = Cr^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Sc^{3+}, Fe^{3+}$) [31 – 39]. Координационный полиэдр катиона в **MIL-53** представляет собой октаэдр, состоящий из двух μ_2 -мостиковых гидроксогрупп и атомов кислорода четырех карбоксильных групп лигандов bdc, каждая из которых, в свою очередь, являются μ_2 -мостиковой между двумя катионами металлов. Таким образом, в структуре присутствуют цепочечные фрагменты $\{M(OH)(RCOO)_2\}$, которые соединены через терефталат-анионы с четырьмя соседними аналогичными цепочками. Пустоты в

образующем каркасе представляют собой одномерные ромбические каналы. В гидратированном соединении каналы имеют сплюснутую форму. При активации каркаса **MIL-53(Cr)** происходит раскрытие каналов в более правильную тетрагональную форму (рис. 6а, 6б), сопровождающееся увеличением объема элементарной ячейки приблизительно в два раза. При этом на локальном уровне происходит спрямление исходно довольно искаженного координационного окружения иона Cr^{3+} , при котором длина двух связей $\text{Cr}-\text{O}_{\text{COO}}$ меняется слабо ($1.97 \text{ \AA} \rightarrow 1.96 \text{ \AA}$) а двух других связей $\text{Cr}-\text{O}_{\text{COO}}$ – уменьшается с 2.08 \AA до 1.96 \AA ($\Delta = 0.12 \text{ \AA}$), что закономерно сопровождается и сильной деформацией карбоксильной группы (рис. 6в, 6г).

Как показано во многих публикациях, причиной подобного поведения металл-органических каркасов **MIL-53** является образование водородных связей между карбоксильными группами координационной решетки и гостевыми молекулами воды, стабилизирующее сжатую (менее пористую) форму с узкими каналами и через COO -группу очевидно оказывающее сильное влияние на координированный к ней металлоцентр. Таким образом, в семействе **MIL-53** наблюдается редкое явление негативного дыхания, когда удаление гостевых молекул приводит не к схлопыванию пор МОКП, а к их раскрытию.

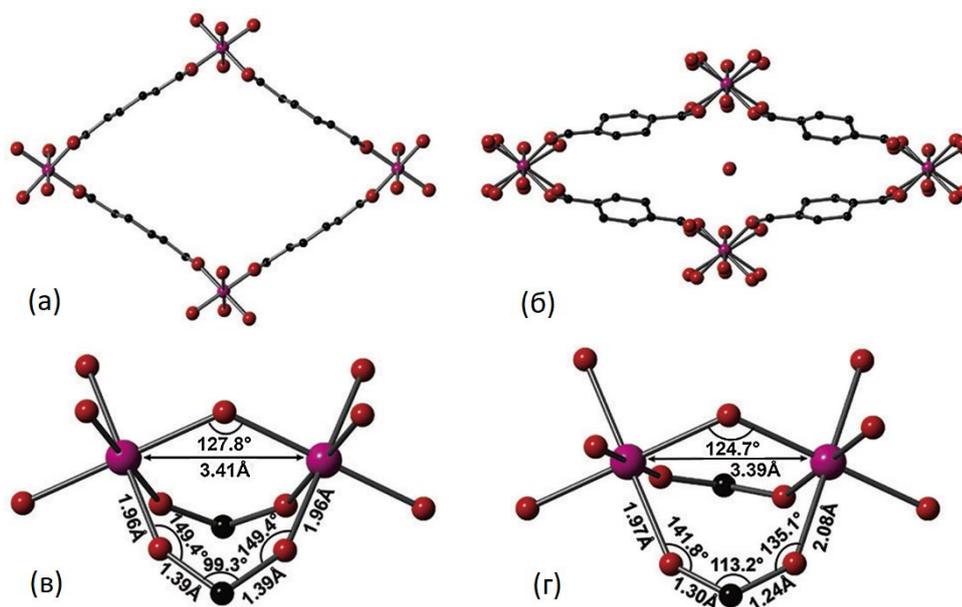


Рис. 6. Вид вдоль каналов активированной (а) и гидратированной (б) форм **MIL-53(Cr)**. Координационное окружение иона Cr^{III} в активированной (в) и гидратированной (г) формах **MIL-53(Cr)**.

Еще более интересна динамика пористого каркаса **MIL-53(Cr)** в процессе адсорбции углекислого газа. Полностью активированный каркас существует в открытой тетрагональной форме. При малых давлениях адсорбтива происходит переход этой формы в сжатую, ромбическую, близкую по параметрам к гидратированной. Увеличение давления CO_2 выше 12 атм приводит новому раскрытию каналов и образованию открытой ширококанальной формы. Обратимая структурная динамика каркаса **MIL-53** в процессе адсорбции сопровождается ступенчатой S-образной формой изотермы с выраженным гистерезисом (рис. 7). Как и в предыдущем случае, подобная структурная динамика связана с энергией взаимодействия гостя с каркасом. При низких давлениях CO_2 форма каналов определяется водородными связями между молекулами CO_2 и координированными к иону металла ОН-группами, а при более высоком насыщении доминируют более слабые, но многочисленные контакты CO_2 с органическими фрагментами.

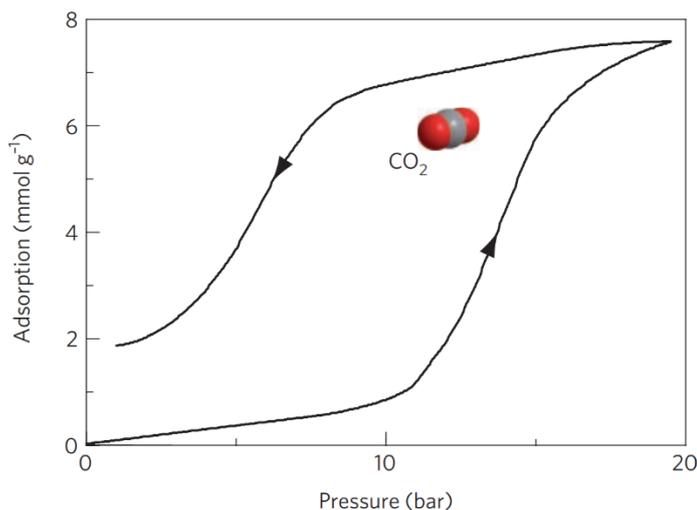


Рис. 7. Изотерма сорбции углекислого газа металл-органическим каркасом **MIL-53(Cr)**.

Следует отметить, что дыхание изоструктурных каркасов семейства **MIL-53** зависит от природы металлоцентра, причем зависит не всегда очевидным образом. В публикации группы Feréy [39], посвященной соединению **MIL-53(Fe)** на основе катионов железа(III), авторами приводятся данные его структурной динамики при термической активации. Активация не сопровождается раскрытием каналов аналогично другим представителям семейства: геометрия и параметры ячейки активированной фазы близки таковым у исходной гидратированной. При этом в интервале температур

323 К – 413 К наблюдается существование еще одной метастабильной фазы, содержащей два типа неэквивалентных каналов и обладающей меньшей пористостью, чем гидратированная форма. Авторы не делают явных предположений о причине таких различий между изоструктурными каркасами **MIL-53** на основе разных катионов металлов, обращая внимание лишь на идентичность ионных радиусов Cr^{3+} и Fe^{3+} и электроотрицательностей элементов, а также на полное сходство межатомных расстояний в металл-карбоксилатных цепочках в обоих случаях.

1.1.3. Дыхание за счёт линкера

а) Искривление сочленения линкер-металлоцентр

При данном виде дыхания (*rigid linker bending*) структурно жесткий линкер в целом сохраняет свою форму, однако изменяется его положение относительно связанного с ним металлоцентра. Как правило, это приводит к изменению углов $\text{M}^{\text{n+}}-\text{C}_{\text{COO}}-\text{M}^{\text{n+}}$, например, к переходу от идеально линейного мостика между двумя координированными металлоцентрами к дуговому или зигзагообразному. Характерные примеры такого дыхания приведены далее.

В публикации [40] впервые сообщалось о получении пористого МОКП $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$ (**ZBD**), построенного на основе биядерных карбоксилатных блоков $\{\text{Zn}_2(\text{COO})_4\text{N}_2\}$ типа «китайский фонарик», которые связаны через терефталатные мостики в квадратные сетки $\{\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\}$ и далее, через лиганды dabco, в трехмерный каркас примитивной кубической (*psi*) топологии. Необычной особенностью строения соединения в синтезированном виде (**ZBD**·4DMF) является дуговое искривление линейного терефталатного мостика, который традиционно принято считать структурно жестким (рис. 8а). В результате в карбоксилатных слоях $\{\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\}$ два типа ячеек чередуются в шахматном порядке. Нагреванием соединения **ZBD**·4DMF в вакууме получен активированный каркас **ZBD**, содержащий линейные bdc-линкеры и имеющий идеальную квадратную форму ячеек в карбоксилатном слое (рис. 8б). Распрямление мостиковых лигандов bdc при активации каркаса приводит к небольшому увеличению расстояния между карбоксилатными блоками $\{\text{Zn}_2(\text{COO})_4\text{N}_2\}$ и, как следствие, общему увеличению объема кристаллической структуры на ~5%. Выдерживание кристаллов **ZBD** в бензоле приводит к образованию аддукта **ZBD**·2C₆H₆, в котором структура терефталатных мостиков близка к зигзагообразной (рис. 8в), что приводит к ромбическому искажению квадратных ячеек в слое $\{\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\}$ и уменьшению объема

элементарной ячейки примерно на 3%, по сравнению с активированным **ZBD**. Следует подчеркнуть, что все изменения в координационном каркасе $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$ полностью обратимы и происходят без потери кристалличности образцов. Авторы сообщают, что дыхание каркаса связано с локализацией гостевых молекул на различных позициях внутри крупных пустот и образованием системы межмолекулярных ван-дер-Ваальсовых контактов.

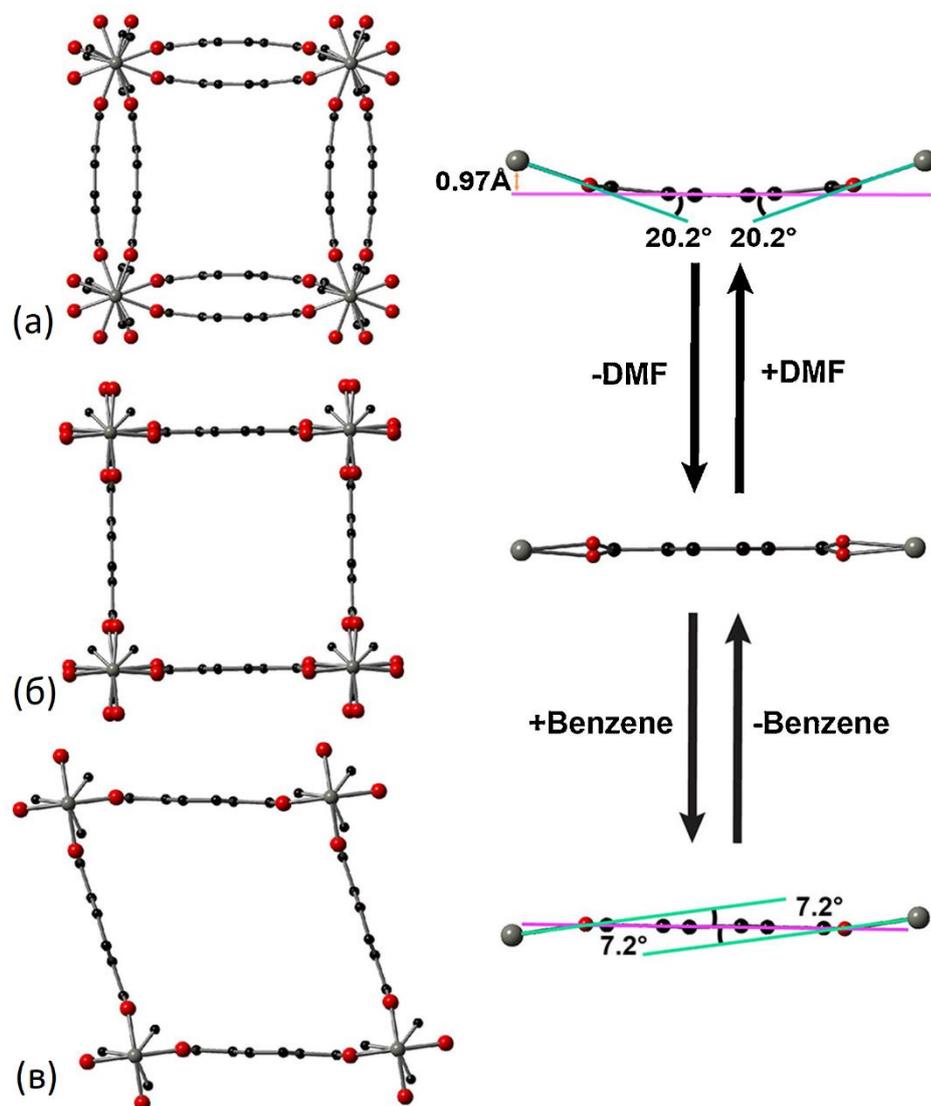


Рис. 8. Тетрагональные клетки в структуре **ZBD**, насыщенном DMF (а), активированном (б) и насыщенном бензолом (в). Справа – схема связывания линкера **bdc** с ионами Zn^{II} . Атом Zn в (в) удален от плоскости бензольного кольца на 0.11 Å.

В статье [41] приводится яркий пример сочетания дыхания пористого МОКП и его супрамолекулярных свойств. Авторы проводили термически индуцированную полимеризацию молекул *пара*- и *мета*-дивинилбензола (DVB) в каналах

координационного полимера **ZBD**, а также его структурного аналога $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$ (**CBD**), который, однако, не демонстрирует эффектов дыхания. *Meta*-DVB обладающий меньшим линейным размером, чем *para*-DVB, образует одинаковую плотную упаковку молекул в порах каркасов **ZBD** и **CBD**. В результате этого полимеризация приводит в обоих случаях к синдиотактическому поли-*мета*-дивинилбензолу (рис. 9). В случае *para*-DVB линейный размер этих молекул немного превышает размер пор в металл-органических каркасах **ZBD** и **CBD**. Однако, благодаря некоторой структурной лабильности, координационная решетка **ZBD** способна подстраиваться под размер субстрата *para*-DVB, что дает возможность реализовать параллельную плотную упаковку молекул DVB, полимеризация которых приводит к образованию синдиотактического поли-*пара*-дивинилбензола. В порах каркаса **CBD**, не проявляющих аналогичного дыхания, подобная параллельная упаковка гостевых молекул *para*-DVB невозможна, поэтому в полимеризация *para*-DVB в каналах **CBD** не происходит.

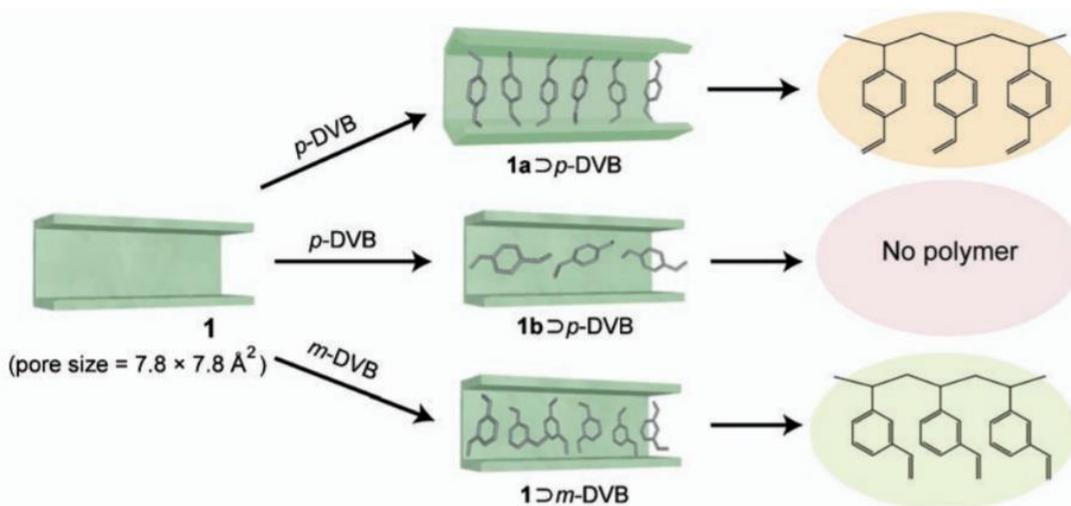


Рис. 9. Схема полимеризации дивинилбензолов в **ZBD** (1a, 1) и в **CBD** (1b, 1).

В статье [42] описан интересный пример “переключения” между тетрагональной и ромбической формами **ZBD**, индуцируемого УФ-воздействием на сорбированные гостевые молекулы азобензола.

В 2010 году в группе проф. Kaskel [43] был получен координационный полимер $[\text{Ni}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$, названный **DUT-8(Ni)**. Как и предыдущий пример **ZBD**, данный металл-органический каркас построен на основе карбоксилатных блоков $\{\text{Ni}_2(\text{COO})_4\text{N}_2\}$ типа «китайский фонарик» и имеет аналогичную примитивную

кубическую топологию металл-органического каркаса [44]. В отличие от своего предшественника, **DUT-8(Ni)** обладает необычайно сильным дыханием, не характерным для других представителей этого семейства. В активированном состоянии соединение находится в «закрытой» непористой форме, в которой ароматические мостиковые анионы ndc^{2-} практически параллельны друг другу и взаимодействуют через π -стекинг (рис. 10б, 10г), что было позже показано авторами с помощью квантовохимических расчетов [45]. В открытой форме **DUT-8(Ni)** ячейки в слоистых фрагментах $\{\text{Ni}_2(\text{ndc})_2\}$ становятся квадратными, образуя каналы с сечением $\sim 9.6 \times 9.6 \text{ \AA}^2$ (с учетом ван-дер-Ваальсовых радиусов) (рис. 10а, 10в). Изменение объемов элементарной ячейки при переходе между закрытой и открытой формами составляет 150% (в 2.5 раза!) и не приводит к существенной деградации кристаллической природы образца. В ходе перестроек каркаса также наблюдается сильное искажение структуры карбоксилатного блока $\{\text{Ni}_2(\text{RCOO})_4\}$, что позволяет рассматривать дыхание **DUT-8(Ni)** как сочетание деформации металлоцентра и изгиба органического линкера.

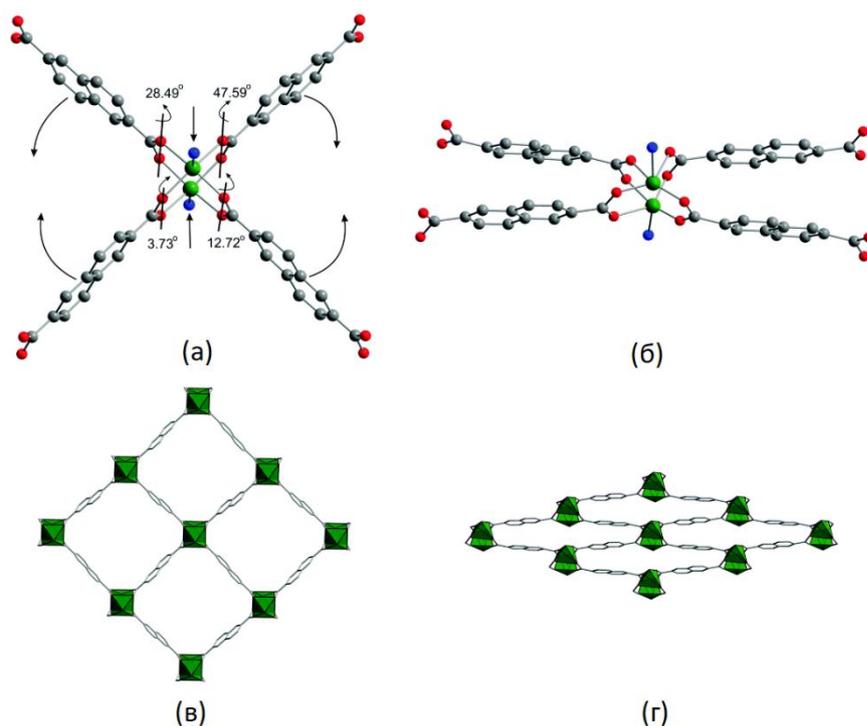


Рис. 10. Окружение металлоцентра в насыщенной DMF (а) и активированной (б) формах каркаса **DUT-8(Ni)**. Вид каналов в насыщенной DMF (в) и активированной (г) формах.

б) Вращение жесткого линкера

В работе [46] авторы изучали структурную динамику хорошо известного цинк-имидазолатного металл-органического каркаса **ZIF-8** при изменении давления. Структура **ZIF-8** аналогична содалиту – известному типу цеолитов, в которой реализуются крупные полости клеточного типа, соединенные окнами двух видов, соответствующих 8- и 12-звенным кольцевым фрагментам структуры. Известно, что сам каркас **ZIF-8** не обладает заметным дыханием в формате элементарной ячейки, но ориентация имидазолатных анионов может варьироваться в зависимости от различных условий, что приводит к изменению апертуры каналов и сорбционных свойств. При внешнем давлении 1.47 ГПа наблюдается переориентация имидазолатных мостиков с увеличением диаметра окон (рис. 11), а также увеличением сорбируемого объема метанола из жидкой фазы. По сравнению с 0 ГПа адсорбция метанола возрастает в 3.4 раза (с 12 до 41 молекулы MeOH на формульную единицу).

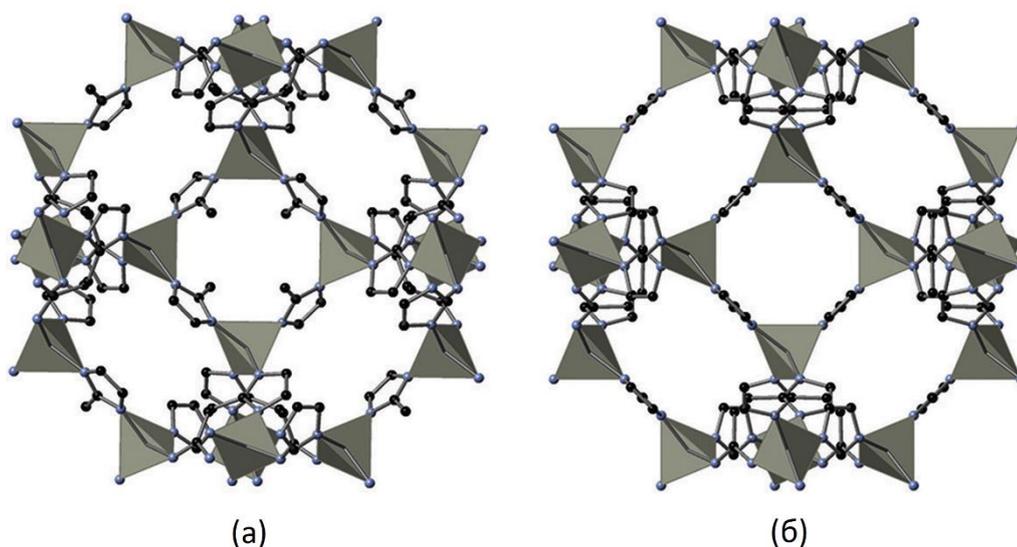


Рис. 11. Полости в структуре **ZIF-8** в формах обычного (а) и высокого (б) давления.

Показательным примером дыхания координационного каркаса, обусловленного вращением органических мостиковых лигандов, является семейство МОКП **MIL-88** [47]. В основе структуры **MIL-88** лежат трехъядерные блоки вида $\{M_3O(OOC)_6\}$ в виде тригональной призмы, где $M^{3+} = Fe^{3+}, Cr^{3+}$, а в качестве карбоксилатных лигандов используются линейные дитопные мостиковые лиганды, например, фумарат, терефталат и его производные, 2,6-нафталиндиканбоксилат, 4,4'-бифенилдикарбоксилат. Образующаяся полимерная решетка **MIL-88** обладает

гексагональной симметрией и относится к структурному типу минерала NiS. В решетке можно выделить параллельные каналы и полости в форме тригональной бипирамиды. Широкий диапазон возможного вращения лиганда относительно трехъядерного блока (см. рис. 12а) приводит к тому, что металл-органический каркас **MIL-88** является фактически губкой, структурные параметры которой могут варьироваться в широком интервале. В активированном состоянии каркаса мостиковые лиганды вытягиваются вдоль гексагональной оси, что приводит к сужению каналов, в результате чего структура **MIL-88** практически не содержит свободного объема. Выдерживание активированного соединения в полярных растворителях, таких, как вода и низшие предельные спирты, приводит к «набуханию» структуры, что выражается в изменении формы тригональной клетки – она принимает более объемный вид (рис. 12б), и заметному уширению апертуры каналов, в результате чего свободный объем структуры многократно увеличивается. Кроме того, оказалось, что степень раскрытия пористой структуры определяется полярностью растворителя; наибольший рост объема элементарной ячейки достигается в случае включения воды. В частности, по данным порошковой рентгеновской дифракции, при насыщении водой активированной формы **MIL-88** с мостиковыми 4,4'-бифенилбикарбоксилатными анионами происходит увеличение объема элементарной ячейки почти в 4 раза (на 288%).

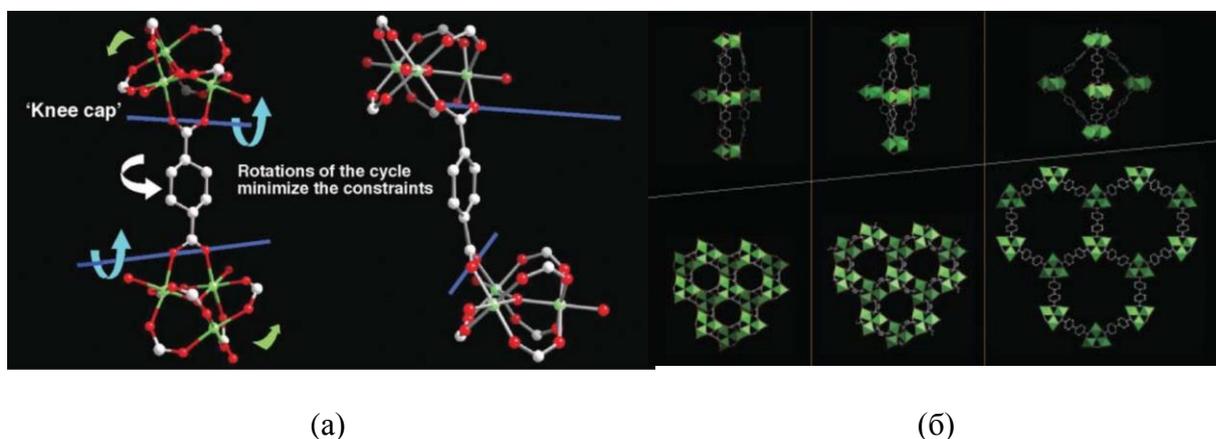


Рис. 12. Схема связывания терефталатного лиганда в **MIL-88(bdc)** с ионами Fe^{III} (а). Фрагменты структуры активированной, насыщенной DMF и насыщенной водой форм **MIL-88(bpdс)** (б, слева направо).

в) Подвижность алифатического фрагмента

В статье [48] описывается получение координационного полимера [Cu₂(pzdc)₂(dpyg)]·8H₂O (**CPL-7**, dpyg = 1,2-ди(4-пиридил)гликоль), состоящего из

структурно жестких металл-карбоксилатных слоёв, соединенных конформационно подвижным лигандом *drug*, с образованием пористой структуры, свободный объем которой заполнен гостевыми молекулами воды. При активации соединения наблюдается «схлопывание» кристаллической структуры с сокращением межслоевого расстояния с 13.19 Å до 9.61 Å и уменьшением объема элементарной ячейки на 28% (рис. 13) [49]. При этом строение металл-карбоксилатных слоев принципиальным образом не меняется, а все структурные изменения происходят за счет конформационной подвижности гофрированного мостикового лиганда. Как было показано авторами, активированная форма каркаса не сорбирует азот или метан, но при ресорбции воды или метанола наблюдается обратное раскрытие каркаса в исходную пористую форму с сохранением монокристалличности. Адсорбция метанола достигает 6.3 ммоль/г. По всей видимости, движущей силой для раскрытия каркаса при адсорбции H₂O и CH₃OH является образование относительно прочных взаимодействий (водородных связей) между гостевыми молекулами и каркасом.

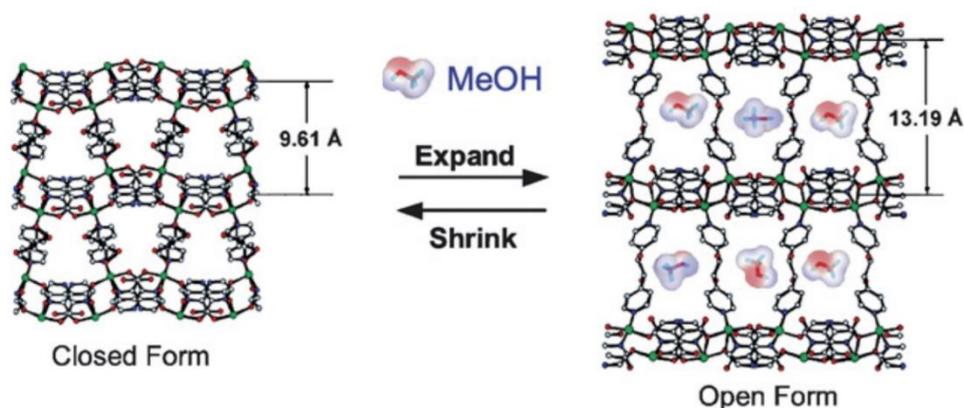


Рис. 13. Вид вдоль каналов активированной (слева) и насыщенной метанолом (справа) форм металл-органического каркаса **CPL-7**.

Дыхание МОКП на основе линкера с высокой степенью конформационной подвижности детально исследовано в публикации [50]. Авторами был синтезирован аналог **MIL-53** на основе карбоксилатно-гидроксильных цепочек алюминия с адипинатом в качестве мостикового лиганда [Al(OH)(adp)]. Этот металл-органический каркас демонстрирует дыхание, принципиально отличающееся от его терефталатного предшественника [Al(OH)(bdc)]. Синтезированная гидратированная форма содержит каналы диаметром около 3.2 Å. При её активации смещение относительных координат атомов в цепочечных фрагментах малозначимо (в 3.5 раза меньше, чем аналогичные значения для [Al(OH)(bdc)]), однако алифатический остов адипинатного лиганда

изгибается из зигзагообразной в дугообразную форму с образованием плотноупакованной гидрофобной структуры (рис. 14а). Эта плотная форма не сорбирует азот при 77 К, однако, претерпевает обратимое раскрытие при комнатной температуре и относительной влажности около 60%. Общий сорбируемый объем паров воды составляет около 150 мл/г, при этом на изотерме наблюдается характерная петля гистерезиса (рис. 14б), типичная для адсорбции субстратов на дышащих материалах. Десорбция паров воды, сопровождающаяся переходом каркаса в непористую форму, наблюдается при относительной влажности около 25%.

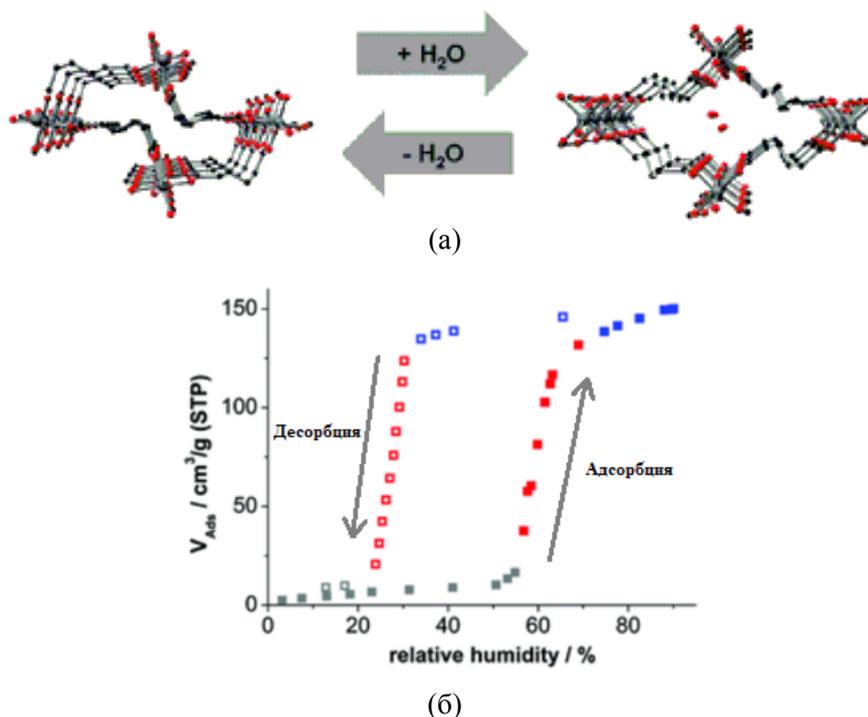


Рис. 14. Вид вдоль каналов активированной и гидратированной форм $[Al(OH)(adp)]$ (а).
Изотерма сорбции паров воды $[Al(OH)(adp)]$ (б).

1.2. Методы исследования структурной динамики в МОКП

1.2.1. Монокристаллическая рентгеновская и электронная дифракция

Традиционно рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов является основным методом установления строения координационных соединений, в том числе МОКП. Он является прямым, технически несложным методом, позволяющим однозначно и с высокой точностью установить координаты атомов в кристаллической ячейке. Однако, в случае дышащих МОКП, значительная структурная динамика каркаса нередко приводит к дроблению монокристаллов, к потере структурой ближнего порядка (мозаичность) или дальнего порядка (аморфизация), к образованию

поликристаллической смеси фаз близкого строения, что заметно снижает качество рентгеноструктурных данных или делает соответствующие исследования невозможными, в связи с чем РСА дышащих МОКП имеет ограниченное применение. Однако, в редких случаях монокристалличность образца может быть сохранена даже при значительных деформациях координационной решетки, что позволяет использовать данный метод для установления структуры различных состояний в дышащих МОКП. Например, методом РСА монокристаллов успешно исследовался конформационный переход в МОКП на основе глутарата [51].

В последние годы активно развиваются методы, задействующие дифракцию электронов для установления структур новых координационных полимеров. Поскольку взаимодействие пучка электронов с электронными облаками атомов происходит на порядки сильнее, чем взаимодействие рентгеновского излучения, метод электронной дифракции существенно снижает требования к размеру и кристалличности образцов. В частности, имеется ряд примеров успешного установления структуры МОКП для монокристаллов с размерами порядка 100 нм [52 – 55]. В таких исследованиях большее значение приобретает процедура отбора монокристалла такого размера, которая, впрочем, тоже вполне решается современными средствами электронной микроскопии и литографии. В качестве недостатков метода, препятствующих его широкому применению, следует отнести относительную дороговизну соответствующего оборудования и, самое главное, повышенные требования к стабильности образца под действием электронного пучка.

1.2.2. Порошковая рентгеновская дифракция

Как было сказано выше, дыхание кристаллической структуры и другие фазовые изменения зачастую приводят к дроблению монокристаллов и снижению общей кристалличности образца. В этой связи огромное значение имеют методы порошковой рентгеновской дифракции (рентгенофазового анализа, РФА), не требующие наличия крупных и цельных монокристаллов для исследования, что делает его более универсальным, в сравнении с РСА. Помимо прямой расшифровки, уточнение структур по данным порошковой дифракции имеет большое значение в тех случаях, когда качество данных, получаемых с монокристалла (в том числе методом электронной дифракции), невелико. В данном случае дифракция на порошке используется для повышения представительности данных и уточнения структурных параметров для поликристаллического образца.

Рентгенофазовый анализ является экспрессным, представительным и относительно легкодоступным методом, за исключением отдельных случаев с использованием источников синхротронного излучения в рентгеновской области. Также большое значение для исследования дыхания имеет порошковая дифракция *in situ*, применяемая для МОКП, внешним стимулом к дыханию которых является температура, адсорбция газов (таких как CO_2 , CH_4) и др. [56 – 58]. Основным недостатком порошковой дифракции является более низкая информативность, по сравнению с РСА монокристаллов.

1.2.3. EXAFS-спектроскопия

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия является важным методом определения первой и второй координационных сфер атомов металла в материалах любой степени упорядоченности, в том числе жидких и аморфных. Структура МОКП в значительной степени состоит из пустот и легких элементов с небольшим числом электронов (С, О, N, H), что делает их относительно прозрачными для жесткого рентгеновского излучения. Это позволяет накапливать рентгеновские спектры поглощения высокого качества для ионов металла на К-крае поглощения (для элементов 2-го и 3-го периода) или L-крае (для 4-го и 5-го периодов). Известны примеры успешного применения методов EXAFS-спектроскопии для детального исследования процессов вокруг металлоцентров при дыхании и адсорбции малых молекул [59, 60], а также для установления структуры низкокristаллических образцов [61, 62].

1.2.4. Сорбционные измерения (порометрия)

С открытия первых примеров перманентно пористых металл-органических каркасов [63 – 65] порометрия в условиях равновесия жидкость-пар для адсорбтива стала основным методом их текстурной характеристики. Наиболее распространенными адсорбтивами являются азот ($T_{\text{кип}} = 77 \text{ K}$), аргон ($T_{\text{кип}} = 87 \text{ K}$), а также углекислый газ ($T_{\text{субл}} = 195 \text{ K}$). Высокий уровень развития инструментальной и теоретической базы позволяет эффективно оценивать различные фундаментальные характеристики пористых структур, такие как удельная площадь поверхности сорбента, объем пор, тип и геометрия полостей, их распределение по размеру и т.д. Как правило, результаты сорбционных измерений хорошо соответствуют структурным данным, полученным с использованием РСА или РФА, что позволяет доверять результатам исследования и тех

образцов, для которых такая информация отсутствует, например, когда дыхание каркаса затрудняет прямой структурный анализ активированной формы.

Помимо текстурной характеристики, большое практическое значение имеют показатели адсорбции газов и летучих органических веществ в условиях, далёких от равновесия с жидкой фазой. В зависимости от геометрии гостевой молекулы, а также от природы межмолекулярных взаимодействий гость-хозяин, меняются и параметры фазовых переходов между различными структурными формами дышащего координационного полимера. Взаимосвязь структурной динамики и сорбционных свойств дышащего сорбента от внешних факторов (давление и природа субстрата, температура процесса), имеет большое значение для решения практических задач, связанных с селективной адсорбцией и разделением сложных смесей.

1.2.5. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Калориметрия представляет ценную информацию об энергетике фазовых переходов в динамических координационных структурах. Недавно группой проф. Varbour на оригинальной установке были совмещены ДСК и газовая порометрия, что позволило напрямую устанавливать изменения энтальпии в процессе адсорбции газа в пористый сорбент параллельно с записью соответствующих изотерм адсорбции. Получены убедительные результаты, согласующиеся с результатами измерения аналогичных тепловых эффектов более распространенными изостерическим и простыми калориметрическими методами. Результаты экспериментов подтвердили однозначную связь петли гистерезиса на изотермах адсорбции/десорбции для дышащих МОКП именно со структурными фазовыми переходами [66, 67].

1.2.6. Твердотельный ЯМР

Спектроскопия ЯМР твердотельных образцов на ядрах ^1H , ^{13}C , а также ядрах металлов является мощным инструментом анализа строения образцов низкой кристалличности. Высокая чувствительность метода позволяет анализировать как статические изменения в ближайшем и более дальнем координационном окружении металлоцентров, так и динамические процессы, связанные, например, с вращением или перегруппировками органических фрагментов. Сочетание спектроскопических ЯМР методик с данными рентгеновской дифракции и/или теоретического моделирования является эффективным инструментом исследования дышащих МОКП [32, 50, 68]. В качестве очевидного и значительного недостатка метода можно выделить его применимость лишь к соединениям с диамагнитными металлоцентрами.

1.2.7. ЯМР на ядрах ^{129}Xe

Ксенон, за счет наличия ЯМР-активного изотопа с массовым числом 129, распространенного в природной смеси (26.7%), зарекомендовал себя в качестве удобного адсорбата для анализа пористости дышащих координационных полимеров. Достаточно большой размер электронных облаков ксенона приводит к высокой чувствительности химического сдвига к окружению атома и за счёт усиления взаимодействия адсорбата со «схлопнутыми» формами каркаса, обладающими низкой пористостью, позволяет наблюдать на спектрах ^{129}Xe -ЯМР значительные различия. Кроме того, метод позволяет наблюдать сосуществование разных форм МОКП и детально исследовать сам процесс фазового перехода *in situ* [43, 69, 70].

1.2.8. ЭПР-спектроскопия

Электронный парамагнитный резонанс также является высокочувствительным методом исследования, позволяющим исследовать образцы МОКП различной кристалличности. Метод предполагает исследование парамагнитных центров в различных составляющих металл-органического каркаса – как металлоцентров [71], так и органических мостиковых лигандов, где, в случае отсутствия естественного парамагнетизма, проводится соответствующая функционализация [72]. Отдельно можно выделить подход по допированию диамагнитного МОКП следовыми количествами парамагнитных центров в металлическом узле (например, частичным замещением диамагнитных катионов Zn^{2+} на Cu^{2+}) или в порах (например, введением устойчивого нитроксильного радикала в качестве парамагнитного зонда). Высокое разбавление источника парамагнитного сигнала позволяет исследовать поведение практически «невозмущенной» структуры МОКП, где локальные изменения вокруг допанта не сказываются на её свойствах применительно к дыханию. В частности, методами ЭПР на разбавленных парамагнитных центрах активно исследовались структурные перестройки в **ZIF-8** [73,74], каркасов семейства **MIL-53** [75, 76], а также семейства $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$ (**ZBD**) [71, 77, 78].

1.3. Структура и свойства МОКП на основе аниона *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты и её ближайших аналогов

1.3.1. Лиганды с алифатическим и алициклическим остовом в химии металл-органических координационных полимеров

Отдельный интерес в химии МОКП представляют лиганды с алифатическим или алициклическим остовом. Если лиганды с ароматическим остовом производятся исключительно из продуктов переработки нефти или угля, то алифатические/алициклические лиганды зачастую выделяются из сельскохозяйственного сырья или других возобновляемых ресурсов. Главным же их отличием с физико-химической точки зрения является то, что замена ароматического фрагмента на структурно близкий ему насыщенный принципиально влияет на свойства лиганда – уменьшением его оптического поглощения и термической стабильности, повышением гидрофобности, а также наличием внутренней гибкости за счёт конформационных переходов и свободного вращения вокруг одинарных связей С–С.

Для терефталевой кислоты, являющейся источником самого распространенного в химии МОКП лиганда терефталата (почти 3000 известных структур), можно выделить несколько структурно близких алициклических аналогов. Во-первых, это *транс*-1,4-циклогександикарбоновая кислота (H_2chdc), алициклический остов которой является гидрированным бензольным кольцом. Во-вторых, это очень близкие по длине и линейной геометрии 1,4-бицикло[2.2.2]октандикарбоновая кислота (H_2bcodc) и 1,5-кубандикарбоновая кислота (H_2cdc) – конформационно жесткие полициклические лиганды, в структуре которых также можно выделить циклогексановые кольца (рис. 15). По данным Кембриджской структурной базы данных (ноябрь 2020), на основе H_2chdc известно 159 структур МОКП, для H_2bcodc – 4, для H_2cdc – 3. Несмотря на то, что труднодоступные и стерически жесткие H_2bcodc и H_2cdc не являлись объектами нашего интереса в научно-исследовательской работе, несколько опубликованных соединений с ними включены в настоящий литературный обзор, поскольку некоторые структурные особенности и ожидаемые функциональные свойства МОКП на их основе сходны с таковыми для МОКП на основе H_2chdc .

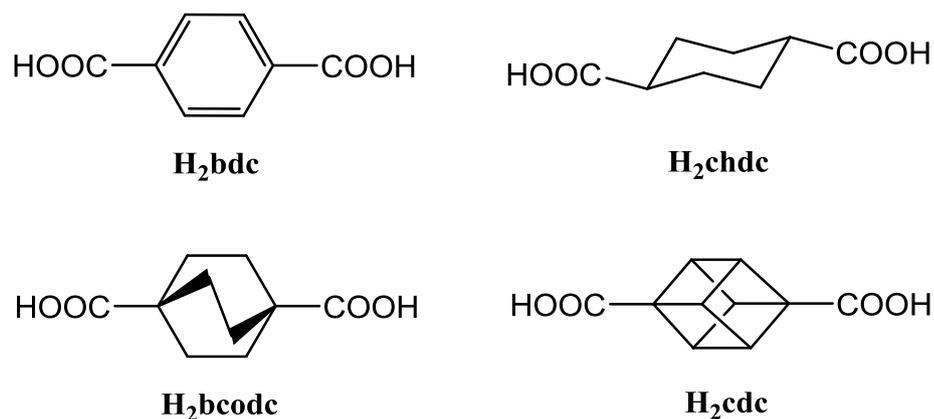


Рис. 15. Скелетные формулы терефталевой кислоты и её ближайших структурных аналогов с алициклическим остовом.

Для циклогексана, являющегося остовом в H_2chdc , характерна конформационная изомерия между двумя состояниями – «кресло» и «ванна», причем конформация «кресло» является на 21 кДж/моль более стабильной формой, чем «ванна». Наличие двух заместителей в циклогексановом кольце в положениях 1 и 4 допускает существование двух геометрических изомеров: *цис*- и *транс*-, переход между которыми невозможен без разрыва химических связей. Важно отметить, что для более устойчивой конформации «кресло», *цис*- изомер может существовать только в одной аксиально-экваториальной (*e,a*) форме, а *транс*- изомер в двух формах, биекваториальной (*e,e*) или биаксиальной (*a,a*), соответственно, которые отличаются относительным расстоянием между функциональными заместителями (рис. 16).

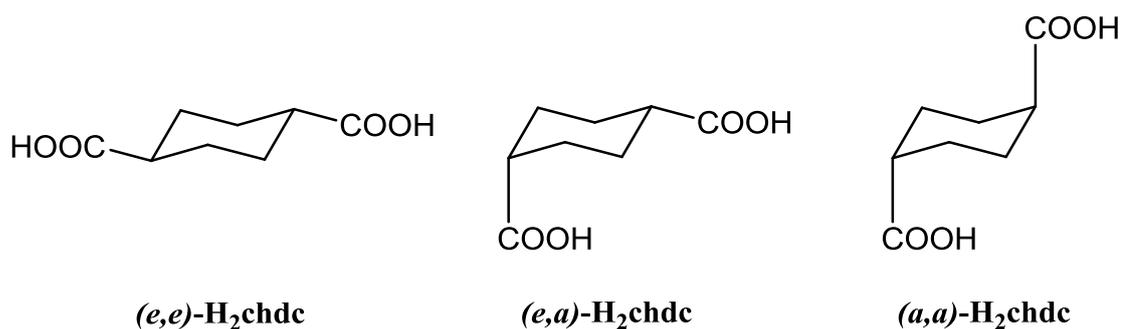


Рис. 16. Геометрические изомеры 1,4-циклогександикарбоновой кислоты. (*e,e*)- H_2chdc и (*a,a*)- H_2chdc являются также конформационными изомерами.

Соответственно, с точки зрения наличия потенциальных конформационных переходов лиганда внутри структуры МОКП, именно *транс*- $chdc$ может представлять

интерес. Не прибегая к сложным теоретическим расчетам и исходя только из простого геометрического анализа и известных общехимических соображений, можно допустить, что в свободном виде биэкваториальная конформация *транс*-H₂chdc является более стабильной из-за меньшего межэлектронного отталкивания, соответственно, преимущественное формирование каркасов МОКП на основе этой (*e,e*)-формы должно быть обусловлено с точки зрения кинетики. В свою очередь, *транс*-chdc²⁻ лиганд в биаксиальной конформации заметно короче (~5.8 Å по сравнению с ~7.0 Å для (*e,e*)-формы), что должно обуславливать большую термодинамическую стабильность именно (*a,a*)-конформации chdc для активированных каркасов (без гостевых молекул) за счёт меньшего объема пустот.

Данные рассуждения нашли свое экспериментальное подтверждение. Согласно Кембриджской базе структурных данных, известны 287 структур координационных полимеров на основе H₂chdc во всех её изомерных состояниях. Примечательно, что среди этих структур нет ни одного примера нахождения циклогексанового остова в конформации «ванна». Число структур *транс*-chdc, содержащих вытянутую (*e,e*)-форму составляет 159, в то время как с более короткой (*a,a*)-формой их опубликовано 12, при том, что некоторые из них получены не прямой кристаллизацией, а в результате фазового перехода из более открытых состояний МОКП, содержащих мостики в (*e,e*)-конформации [79-88].

Проведенный анализ структурной и синтетической информации, можно обобщить в следующих промежуточных выводах:

- Кристаллизация координационных полимеров, содержащих мостиковый лиганд *транс*-chdc²⁻ приводит к преимущественной фиксации биэкваториальной конформации.
- Металл-органический каркас, содержащий chdc²⁻ в биэкваториальной конформации, имеющий подходящую топологию и достаточно большой доступный объем для возможности дыхания, при активации «схлопывается» с конформационным переходом (*e,e*) → (*a,a*).

Таким образом, синтез пористых МОК с *транс*-chdc представляет интерес как способ целенаправленного получения координационных полимеров, обладающих выраженным и достаточно предсказуемым видом дыхания, что имеет отношение к фундаментальной научной проблеме создания материалов с заданными функциональными свойствами. Кроме того, геометрическое сходство (*e,e*)-H₂chdc с

терефталевой кислотой H_2bdc облегчает понимание направления синтеза перспективных *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатных координационных полимеров, имеющих схожую геометрию пустот с известными терефталатами, но принципиально отличные функциональные свойства, обусловленные алифатической природой лиганда и возможностью динамики координационной решетки. Настоящий раздел обзора литературы посвящен рассмотрению известных из литературы функциональных свойств МОКП с *транс*-1,4- H_2chdc , а также упоминавшимися выше её близкими структурными аналогами H_2bcodc и H_2cdc .

1.3.2. Функциональные свойства МОКП с насыщенными аналогами терефталевой кислоты

Для пористых металл-органических координационных полимеров характерен широкий спектр потенциальных функциональных свойств. Наиболее часто публикуются данные по адсорбции газов и других малых молекул, сорбции ионов, в особенности имеющих промышленное или биологическое/природоохранное значение, каталитические, магнитные свойства, а также люминесцентные свойства, перспективные для задач молекулярного детектирования. Большая часть научной литературы, посвященной изучению свойств МОКП с циклогександикарбоксилатами, также входит в этот спектр. При этом следует понимать, что ряд свойств МОКП с подобными мостиками, например, магнетизм, напрямую не связаны с лигандом и проистекают из фундаментальных особенностей металлоцентра. Отсутствие в имеющейся литературе по магнитоактивным координационным полимерам с $chdc^{2-}$ [89 – 94] сравнения, например, с их терефталатными или другими аналогами, не позволяет идентифицировать и охарактеризовать косвенные эффекты, вызванные природой циклогексанового кольца. Кроме того, большинство известных МОКП на основе $chdc^{2-}$ с исследованным магнетизмом являются непористыми, что не позволяет исследовать магнитные характеристики как некий аналитический сигнал, изменяющийся при дыхании каркаса или конформационных переходах лиганда. Описание свойств координационных полимеров, которые не могут быть отнесены к уникальной природе лигандов с алифатическим остовом не соответствует контексту и задачам настоящего литературного обзора, соответственно, такие приложения будут упомянуты лишь вскользь. Более подробно будет приведено описание и анализ функциональных свойств МОКП с $chdc^{2-}$ и его аналогами, которые могут быть отнесены к мостиковому лиганду либо напрямую, в силу природы этого лиганда, либо косвенно, например, через его

структурную динамику. Когда это возможно, делается акцент на принципиальных отличиях в свойствах от соответствующих терефталатных МОКП.

а) Оптические и фотофизические свойства

Люминесценция является одним из наиболее часто исследуемых свойств координационных полимеров. Люминесцентные свойства комплексных соединений в твердом состоянии зависят не только от химической природы и фотоактивности их составляющих, но и от взаимного расположения фотоактивных центров в кристаллической структуре. Исходя из понимания электронной структуры органических молекул, а также из накопленного в литературе объема экспериментальных данных по люминесцентным свойствам МОКП на основе chdc^{2-} , можно сделать однозначное утверждение, что циклогексановое кольцо не участвует в процессах переноса энергии при люминесценции. Фотоактивность chdc -лиганда связана либо с наличием у него карбоксильной группы RCOO , либо с возможным переносом заряда с неё / на неё по механизмам MLCT , LMCT или лантаноидному эффекту антенны [95, 96]. Для тех соединений, где источником люминесценции указывается координированная карбоксильная группа chdc -лиганда, характерна эмиссия в синей или фиолетовой областях [97 – 100].

Для пористого МОКП состава $[\text{Zn}(\text{bcodc})] \cdot 0.75\text{DMF}$ (**ТМОФ**) на основе бициклооктандикарбоксилатных мостиковых лигандов методом УФ/видимой спектроскопии поглощения было установлено слабое поглощение в области жесткого ультрафиолета вплоть до 300 нм и практически полное отсутствие поглощения в УФ-видимой области 300-550 нм [101]. В полости каркаса **ТМОФ** могут быть включены гостевые молекулы пирена, причем спектры поглощения аддукта **пирен@ТМОФ** показывают хорошее разделение полос поглощения пирена, что характерно для его разбавленных растворов, и не характерно для пирена в твердом состоянии. Авторы делают вывод о возможности использования УФ-прозрачных пористых МОКП в качестве матриц для проведения спектроскопических исследований изолированных (индивидуальных) фотоактивных гостевых молекул.

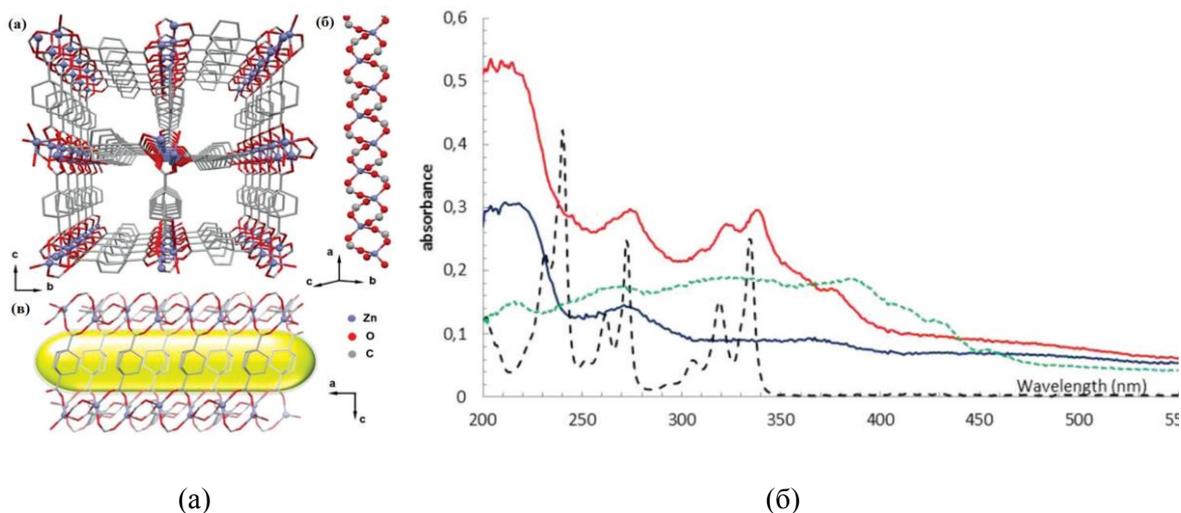


Рис. 17. Каналы в структуре **TMOF**, вид вдоль осей *a* и *b* (а). UV/vis спектры диффузного отражения активированного **TMOF** (синим), активированного аддукта **пирен@TMOF** (красным), твердого пирена (зеленым) и 10⁻⁴ М раствора пирена в этаноле (черным пунктиром) (б).

В публикации [102] детально исследована люминесценция двух близких по строению координационных полимеров с формулами [Pb₂Cl₂(chdc)] и [Pb₂Br₂(chdc)], содержащих свинец(II) и *транс*-1,4-chdc²⁻. Спектр люминесценции соединения с хлоридными лигандами имеет двухкомпонентный характер, причем наличие синей полосы эмиссии обусловлено *n-π** переходами в карбоксильной группе. Варьирование длины волны возбуждения приводит к изменению цвета испускаемого излучения в широком диапазоне, в частности, удалось достигнуть белого цвета эмиссии с квантовым выходом 20%. В случае соединения с бромидными лигандами полоса испускания COO-группы себя не проявляет, что авторы объяснили различиями в геометрическом расположении координированных карбоксильных групп, по сравнению с его хлоридным аналогом. Также авторы сравнили фотостабильность полученных МОКП с известными перовскитоподобными галогенидными комплексами свинца и установили, что лиганд chdc²⁻ обеспечивает очень высокую устойчивость соединений [Pb₂Cl₂(chdc)] и [Pb₂Br₂(chdc)] к фотодеградаци за счет (а) низкого собственного поглощения и (б) эффективного пространственного разделения фотоактивных компонентов каркаса.

б) Сорбционные и каталитические свойства

Алифатический остов chdc^{2-} и подобных ему лигандов не содержит атомов, обладающих сколь-либо выраженными электрон-донорными или электрон-акцепторными свойствами. По этой причине, каталитические свойства пористых МОКП с chdc^{2-} не связаны с ним напрямую, а обусловлены наличием ионов каталитически активных металлов. Отсутствие сильных адсорбционных центров, а также низкая поляризуемость остова вследствие отсутствия в нем кратных связей, неподеленных электронных пар и тяжелых гетероатомов, приводит к тому, что адсорбционные свойства пористых МОКП с chdc^{2-} также во многом определяются другими компонентами каркаса, например, координационно ненасыщенными металлоцентрами. В литературе имеется ряд примеров по сорбции и фотохимическому разложению органических красителей [103 – 108]. В этих примерах следует отметить «пассивную» функциональность пористых МОКП на основе chdc , т.е. отсутствие их взаимодействия со световым излучением, что, по всей видимости, облегчает проведение фотоактивации субстрата в глубине образца.

Для настоящего обзора большой интерес представляют примеры, в которых алифатический остов оказывает очевидное влияние на сорбционные свойства. В работе [109] было получено соединение $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{cdc})_3]$ (**CUB-5**; cdc^{2-} = кубандикарбоксилат), являющееся изоретикулярным аналогом терефталатного МОКП $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$, известного как **MOF-5**. Как и его ароматический предшественник, **CUB-5** имеет высокосимметричную кубическую решетку и пустоты диаметром около 11 Å, соединенные окнами с апертурой около 7 Å (рис. 18). Алифатический остов cdc^{2-} , по сути, составляет стенки каналов, и $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ связи направлены внутрь каналов.

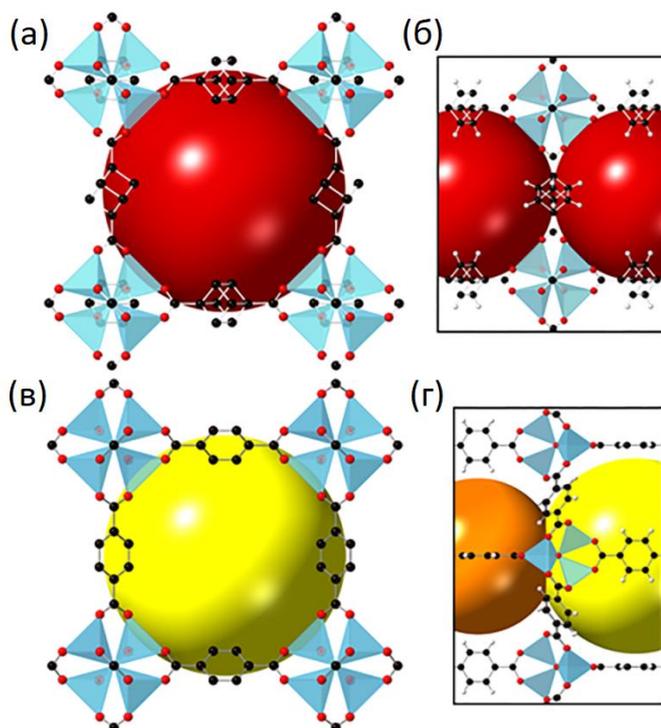


Рис. 18. Полости в структуре **CUB-5** (а) и апертур между полостями (б). Полости в структуре **MOF-5** (в) и апертур между полостями (г).

Для соединения детально исследовалась адсорбция углеводородов различного строения. **CUB-5**, по сравнению с **MOF-5**, обладает немного меньшей общей пористостью и сравнимыми объемами насыщения различными углеводородными субстратами, однако значительно отличается характером насыщения. Для обоих сравниваемых МОКП была зарегистрирована ступенчатая форма изотермы адсорбции в области низких давлений, когда происходит переход от монослойной адсорбции на поверхности к спонтанному заполнению всего объема микропор («pore filling») (рис. 19а). Например, для бензола резкий скачок значений адсорбции, соответствует давлению около 0.25 КПа для **MOF-5** и менее 0.1 КПа для **CUB-5**. Таким образом, для малых давлений адсорбция углеводородов на кубандикарбоксилатном металл-органическом каркасе **CUB-5** оказывается значительно выше, чем для его аналога с терефталевой кислотой (рис. 19б).

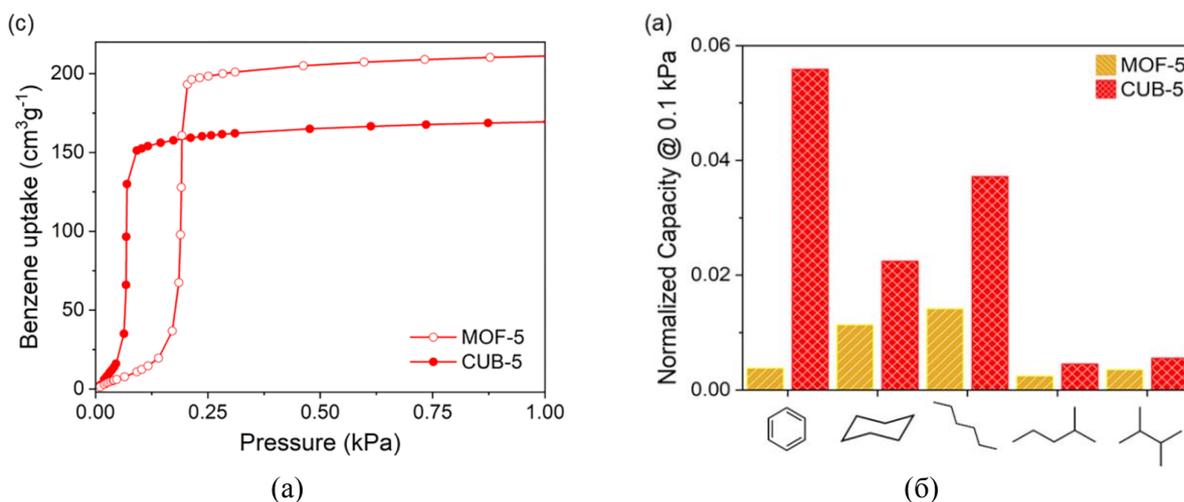


Рис. 19. Изотермы адсорбции бензола для **MOF-5** и **CUB-5** при 298 К (а). Относительная емкость по углеводородным субстратам для **MOF-5** и **CUB-5** при 298К и 0.1 КПа (б).

Квантовохимическими расчётами при этом показано, что в **CUB-5** одним из основных сорбционных центров для бензола является $C(sp^3)$ -H связь, и теплота адсорбции бензола на **CUB-5** на 7 кДж/моль превышает аналогичное значение для **MOF-5**. Авторами сделан вывод о том, что взаимодействия метиновых СН-групп алифатического каркаса и ароматической π -системы бензола реализующиеся в системе **CUB-5** – бензол, увеличивают энергию взаимодействия гость-хозяин, а также предложен способ улучшения сорбционных характеристик высокопористых МОКП путём замены ароматических лигандов структурно идентичными, но имеющими алифатическую природу мостиками.

В работе [110] рассмотрен характерный пример сильного влияния бициклооктандикарбоксилатного мостикового лиганда на сорбционные свойства. Циркониевый микропористый МОКП $[Zr_6O_4(OH)_4(bcodc)_6]$ (**NU-403**), изоретикулярный известному терефталату $[Zr_6O_4(OH)_4(bdc)_6]$ (**UiO-66**), демонстрирует повышение селективности разделения Kr/Xe (от 0.1 по объему у **UiO-66** до 0.2 у **NU-403**), за счет уменьшения эффективного диаметра окон, вызванного пространственной затрудненностью алифатического остова бициклооктандикарбоновой кислоты (рис. 20), а также слабым влиянием осевого вращения остова лиганда $bcodc^{2-}$ на поперечный размер окон. Кроме того, для МОКП серии **UiO-66** известна выраженная дефектная природа, связанная с отсутствием части мостиковых лигандов в координационной сетке [111,112]. Было показано, что снижение дефектности в кристаллической структуре **NU-403** приводит к более чем двукратному увеличению сорбируемых объемов

благородных газов, что также показывает высокую роль алифатического лиганда в процессе адсорбции.

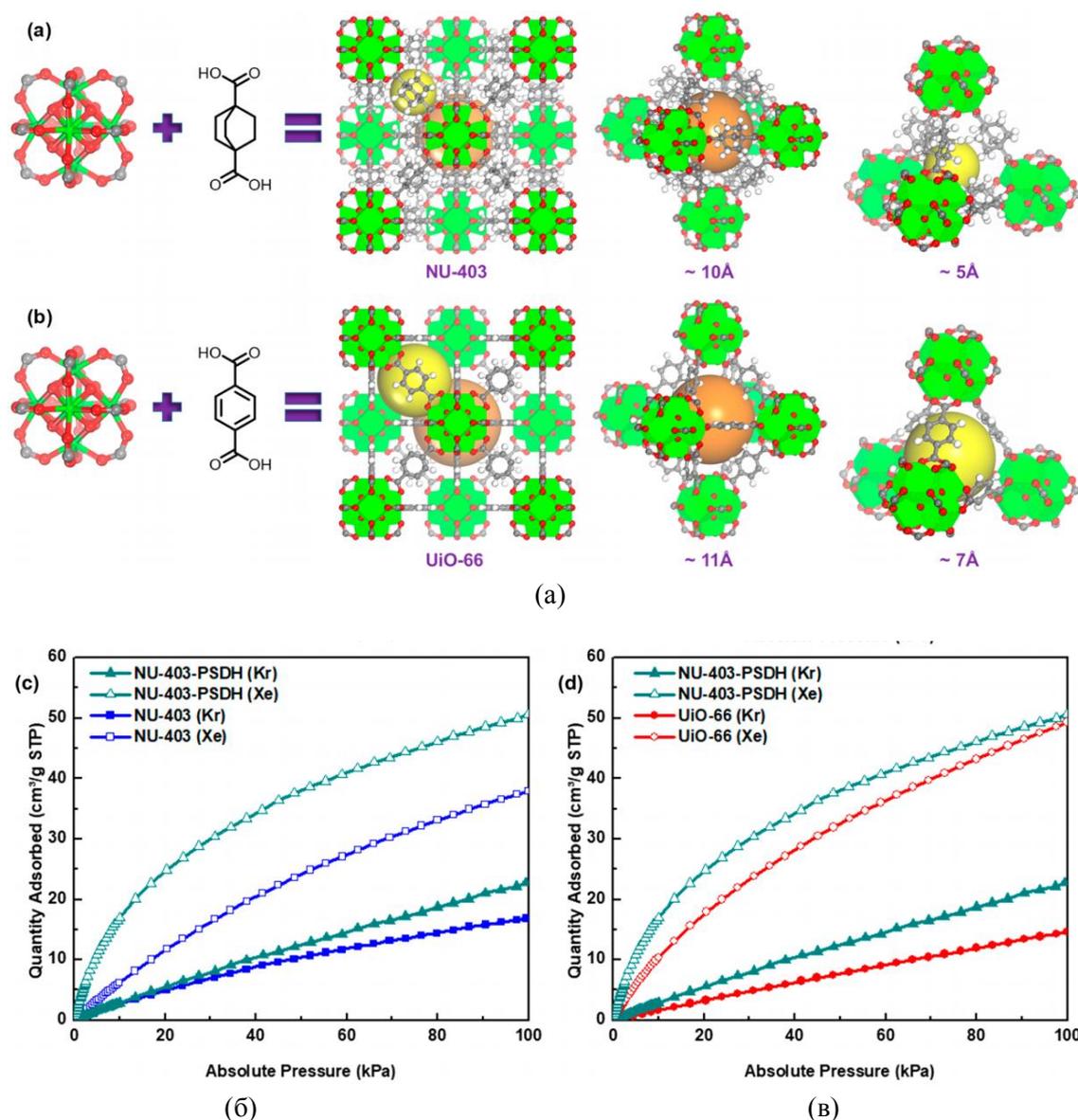


Рис. 20. Изображение полостей в структуре NU-403 и UiO-66 (а). Изотермы адсорбции криптона и ксенона: сравнение для дефектного и бездефектного NU-403 (б), сравнение для бездефектного NU-403 и UiO-66 (в).

Для пористого металл-органического каркаса [Cu₂(chdc)₂] исследовалась адсорбция крупных молекул [113]. Соединение построено на основе одномерных медь-карбоксилатных цепочек, сконденсированных из биядерных блоков вида «китайский фонарик» путём дополнительной мостиковой координации атомов кислорода (рис. 21а). Лиганды (*e,e*)-chdc²⁻, находящиеся полностью в биэкваториальной конформации, соединяют эти цепочки в трехмерный каркас, образуя каналы диаметром около 3.5 Å

(рис. 21б). Внутренняя поверхность каналов является выражено гидрофобной, а ограниченный размер каналов предполагает возможность разделения изомерных субстратов с предпочтительной сорбцией молекул менее разветвленной формы. Действительно, авторами была показана высокая селективность сорбции наиболее линейных изомеров из ряда ксилолов (*para*-ксилол), дигидроксибензолов (гидрохинон) и бутиловых спиртов (*n*-бутанол), по сравнению с их нелинейными изомерами.

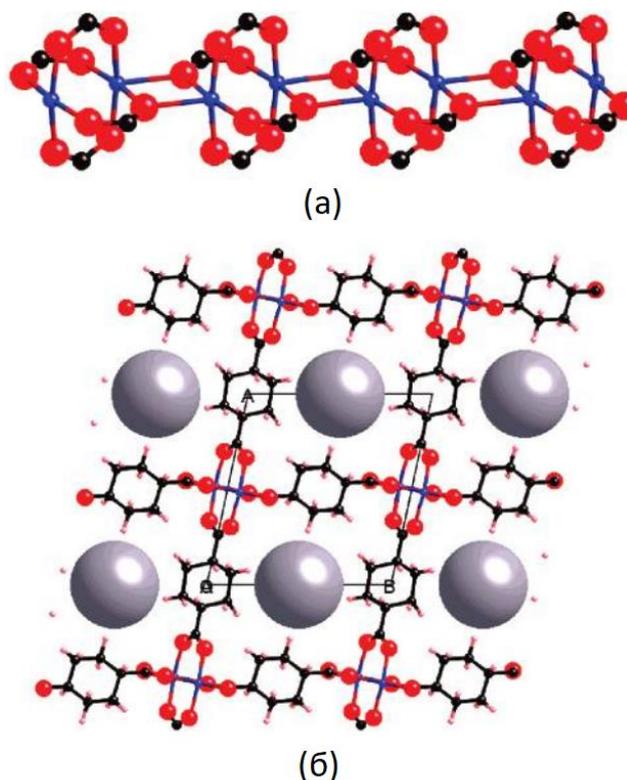


Рис. 21. Одномерные металл-карбоксилатные цепочки в $[\text{Cu}_2(\text{chdc})_2]$ (а) и вид трехмерного каркаса $[\text{Cu}_2(\text{chdc})_2]$ вдоль каналов (б).

в) Дыхание и конформационная изомерия

Одним из первых опубликованных примеров дыхания МОКП с *транс*-циклогександикарбоновой кислотой является переход между гидратированной и негидратированной формами металл-органического каркаса $[\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{chdc})]$, описанный в статье [114]. Соединение состоит из кобальт(II)-гидроксидных слоёв, которые связаны *транс*-1,4-дикарбоксилатными мостиками в трехмерную пористую решетку. В условиях синтеза (гидротермальный синтез) пустоты кристаллического каркаса заполнены молекулами воды. При их термическом удалении или вакуумировании происходит существенное вращение *chdc*-мостика, приводящее к боковому смещению катионных слоёв и их сближению на 9% с образованием закрытой

непористой формы (рис. 22). Как было показано по данным монокристалльной и порошковой рентгеновской дифракции, процесс дыхания координационного полимера $[\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{chdc})]$ является полностью обратимым.

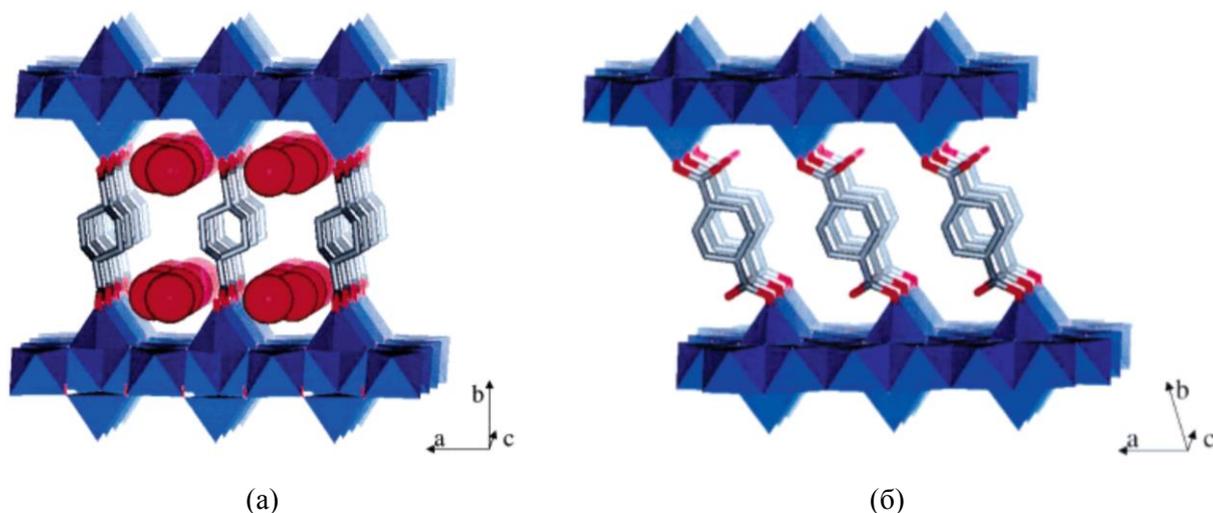


Рис. 22. Вид вдоль каналов гидратированной (а) и активированной форм координационного каркаса $[\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{chdc})]$.

В работе [81] описывается синтез и строение соединения $[\text{Co}_4(e,e\text{-chdc})_3(a,a\text{-chdc})(\text{phen})_4]$ – примера МОКП, который содержит циклогександикарбоксилатный лиганд в редкой биаксиальной конформации (a,a) -chdc. Данный металл-органический каркас не является пористым и не демонстрирует структурные переходы. Однако авторы упоминают, что разность свободных энергий между (e,e) - и (a,a) -конформациями составляет всего около 2.8 ккал/моль и, таким образом, она сопоставима по энергии или меньше других слабых межмолекулярных сил – водородных связей, π -стэкинга и даже металлофильных взаимодействий. На основании того, что в аналогичных условиях кристаллизуется похожий МОКП состава $[\text{Cd}_4(e,e\text{-chdcH})_2(e,e\text{-chdc})_3(\text{phen})_4]$, авторы предположили, что рН синтетической системы является главной движущей силой обратимой изомеризации лиганда и вхождения термодинамически менее стабильной (a,a) -формы в состав продукта.

Значительно больший интерес представляют координационные полимеры с достаточно «рыхлой» кристаллической структурой, в которой возможно протекание конформационных переходов $(e,e)\text{-chdc} \leftrightarrow (a,a)\text{-chdc}$. В статье [86] описывается синтез координационного полимера $[\text{Ti}_3(\mu\text{-O})(\text{O})_2(\text{chdc})_3]$ (обозначен как **СОК-69**), содержащего фотоактивный титановый оксокластер $\{\text{Ti}_3(\mu\text{-O})(\text{O})_2(\text{COO})_6\}$, способный к обратимому одноэлектронному восстановлению, индуцируемому облучением. Роль

chdc-лиганда в фотоактивности каркаса авторами не рассматривается. Синтезируемое соединение содержит как (*e,e*)-, так и (*a,a*)-chdc мостики в соотношении 1:1 и находится в открытой форме с объем пор, доступным для включения растворителя, до 37%. Этот свободный объем можно рассматривать как резерв пространства, который используется при переходе каркаса в активированную, более компактную форму, содержащую лиганды chdc только в биаксиальной (*a,a*)-конформации. Кристаллическая структура активированной формы, установленная из данных дифракции на порошке, содержит каналы диаметром всего 2.7 Å (рис. 23) и является непористой, что подтверждается отсутствием адсорбции азота при 77 К. Процесс дыхания каркаса **СОК-69** полностью обратим и происходит при его вакуумировании (открытая форма → закрытая форма), либо при выдерживании активированного образца в растворителе в течение всего 10 минут (закрытая форма → открытая форма).

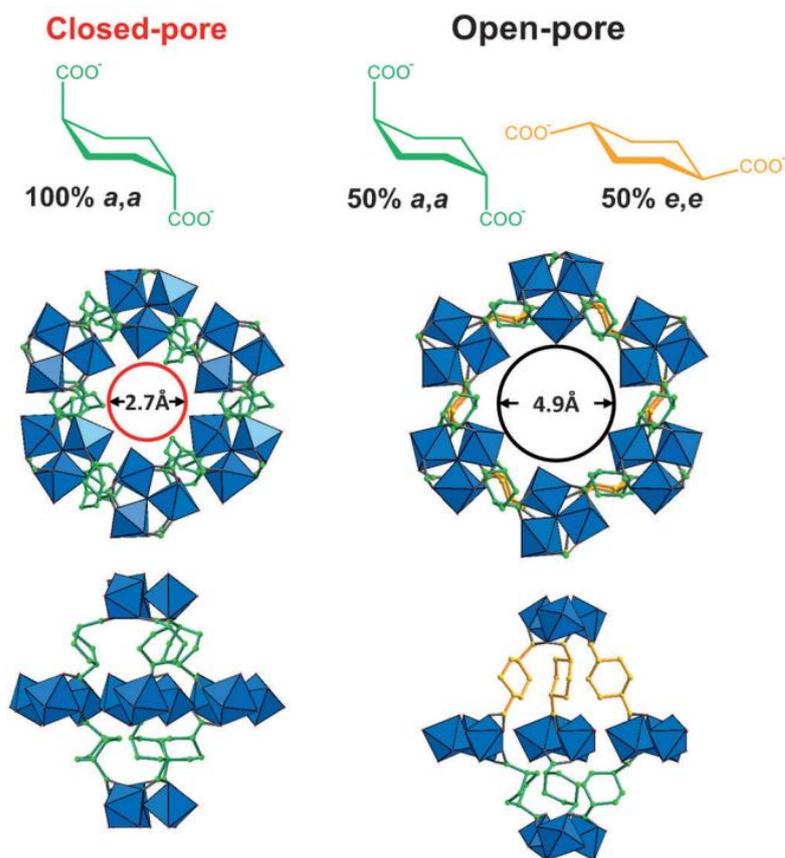


Рис. 23. Пустоты в активированной и сольватированной формах **СОК-69**. Сверху – конформационный состав форм.

Похожее поведение наблюдается для соединения $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{chdc})_6]$ – циклогександикарбоксилатного аналога **UiO-66**, синтез и детальное исследование которого были опубликованы в работе [115]. При кристаллизации этого МОКП в

процессе синтеза лиганды chdc^{2-} находятся только в (e,e) -конформации, что делает структуру $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{chdc})_6]$ очень близкой по параметрам элементарной ячейки к терефталату **UiO-66**. Доступный для включения растворителя объем пор в $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(e,e\text{-chdc})_6]$ составляет 43% от общего объема кубической кристаллической решетки. Активация соединения приводит к образованию рентгеноаморфной фазы, что не позволило достоверно установить ее структуру. Однако выдерживание активированных образцов в таких растворителях, как вода, этанол и DMF приводит к полному восстановлению исходной кубической фазы $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(e,e\text{-chdc})_6]$. Методом твердотельного ^{13}C -ЯМР было установлено, что активированная фаза содержит 1/3 мостиковых лигандов в биекваториальной (e,e) -конформации, а 2/3 – в более короткой, биаксиальной форме (a,a) -chdc. Теоретические расчеты при этом показали, что при «схлопывании» каркаса $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{chdc})_6]$ предпочтительным является тетрагональное искажение кубических клеток (см. рис. 24), а аморфизация структуры происходит из-за их высокой симметрии и, соответственно, наличия нескольких эквивалентных направлений схлопывания.

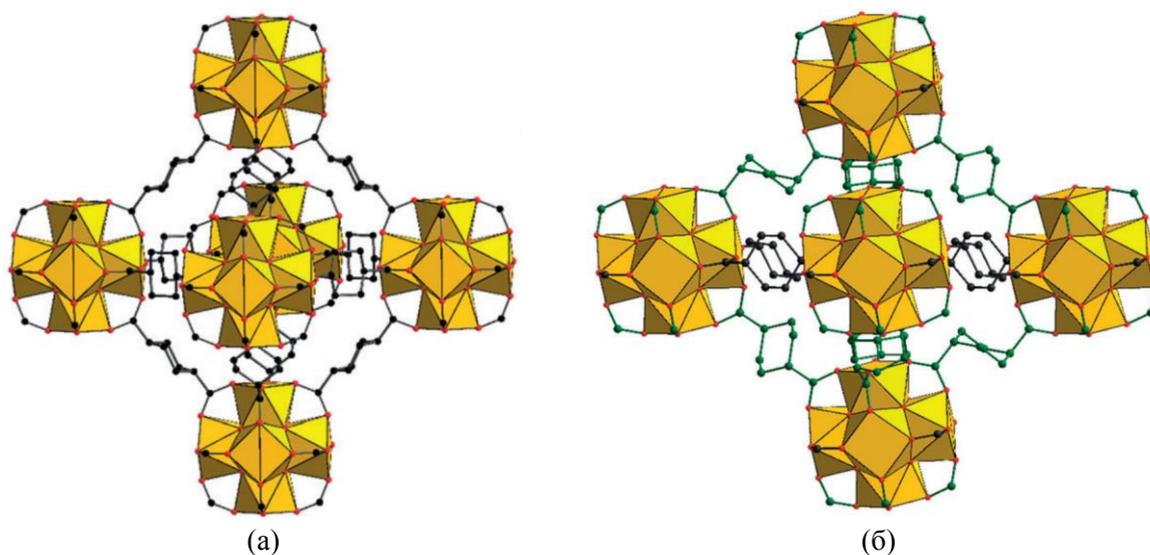


Рис. 24. Полости в трехмерной структуре сольватированной (а) и активированной (б) форм $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{chdc})_6]$.

В 2013 году группой проф. N. Stock было сообщено о синтезе соединения $[\text{Al}(\text{OH})(\text{chdc})]$, который авторы обозначили как **CAU-13**, являющегося аналогом известного МОКП **MIL-53(Al)** с терефталевой кислотой $[\text{Al}(\text{OH})(\text{bdc})]$ [84]. Структура **CAU-13** была установлена из порошковых рентгенодифракционных данных,

полученных с помощью синхротрона. Как и во всех каркасах семейства **MIL-53**, металлоцентры объединяются в одномерные цепочки за счет одной мостиковой группы OH^- и двух мостиковых карбоксилатных групп органических лигандов. В структуре **MIL-53** эти цепочки связаны через терефталатные мостики в двух направлениях с образованием трехмерного каркаса с симметричными ромбовидными каналами. В отличие от семейства **MIL-53**, в структуре полученного **CAU-13** эти каналы имеют искаженную форму вследствие наличия двух конформаций дикарбоксилатного мостика chdc^{2-} – биэкваториальной и биаксиальной, различающихся по длине и направленных вдоль разных кристаллографических направлений (рис. 25).

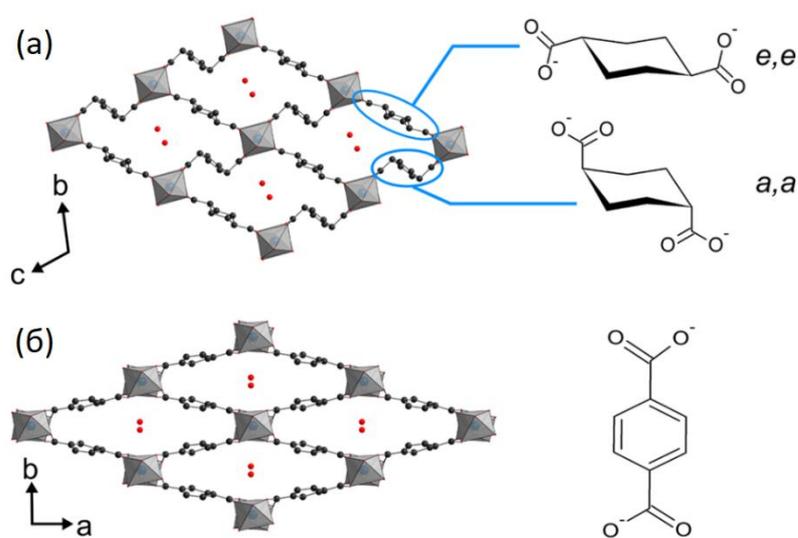


Рис. 25. Вид вдоль каналов в структуре **CAU-13** (а) и **MIL-53(Al)** (б). Справа – скелетные формулы соответствующих мостиковых дикарбоксилатов.

Данное соединение удалось активировать и измерить его низкотемпературную адсорбцию азота. Объем N_2 , сорбируемый при 77К и 1 бар, составил около 95 мл/г. Установленный удельный объем пор составил $0.15 \text{ см}^3/\text{г}$, что хорошо соответствует теоретическому значению $0.17 \text{ см}^3/\text{г}$, рассчитанному в программе PLATON. Рассчитанная по модели БЭТ удельная площадь поверхности – $378 \text{ м}^2/\text{г}$. Следует отметить, что несмотря на то, что половина мостиков в **CAU-13** находится в более длинной (*e,e*)-конформации, при активации не происходит сжатия каркаса и перехода всех chdc -лигандов в более компактную (*a,a*)-конформацию. В своих работах, посвященных **CAU-13**, авторы не уделяют внимания этому факту. Также происходят значительные деформации окружения металлоцентра с изменением длин связей Al-O

от интервала 1.79(3)...2.07(2) Å в «водной» форме до 1.82(3)...1.93(2) Å в активированной. Несмотря на это, объем элементарной ячейки **CAU-13** при активации увеличивается всего лишь на 2%, что показывает отсутствие значительных перестроек с открытием каналов, характерных его терефталатному прототипу **MIL-53**, а также некоторую адаптивность конформационно подвижного циклогександикарбоксилатного мостика к природе его гостевого окружения даже при отсутствии $(a,a) - (e,e)$ перехода.

В отличие от сжатия, раскрытие пор в **CAU-13** за счёт перехода всех chdc^{2-} лигандов в более длинную (e,e) -конформацию оказалось возможным и было детально исследовано в последующих публикациях. В статье [85] исследованы структурные переходы при адсорбции CO_2 и изомерных ксилолов. Насыщение каркаса углекислым газом при давлениях вплоть до 1 атм (при 298 К) не приводит к значительным изменениям в его строении, в то время как включение ксилолов индуцирует конформационный переход (a,a) - chdc лигандов в (e,e) -конформацию с образованием раскрытой формы каркаса с симметричными ромбовидными каналами (рис. 26). При этом окружение иона Al^{3+} становится менее симметричным: длины связей $\text{Al}-\text{O}$ в аддукте с *орто*-ксилолом составляют от 1.85(4) Å до 1.99(4) Å. Анализ межатомных расстояний в металл-карбоксилатных цепочках позволяет предположить, что искаженность окружения Al^{3+} увеличивается в зависимости от полярности адсорбата в ряду: активированный < ксилолы < вода и обеспечивается, по всей видимости, контактами гостевых молекул с ОН-группами цепочек. Все изомеры ксилола возможно удалить термической обработкой с восстановлением «активированной» формы. Таким образом, авторами показана полная обратимость данного конформационного перехода с раскрытием координационной решетки

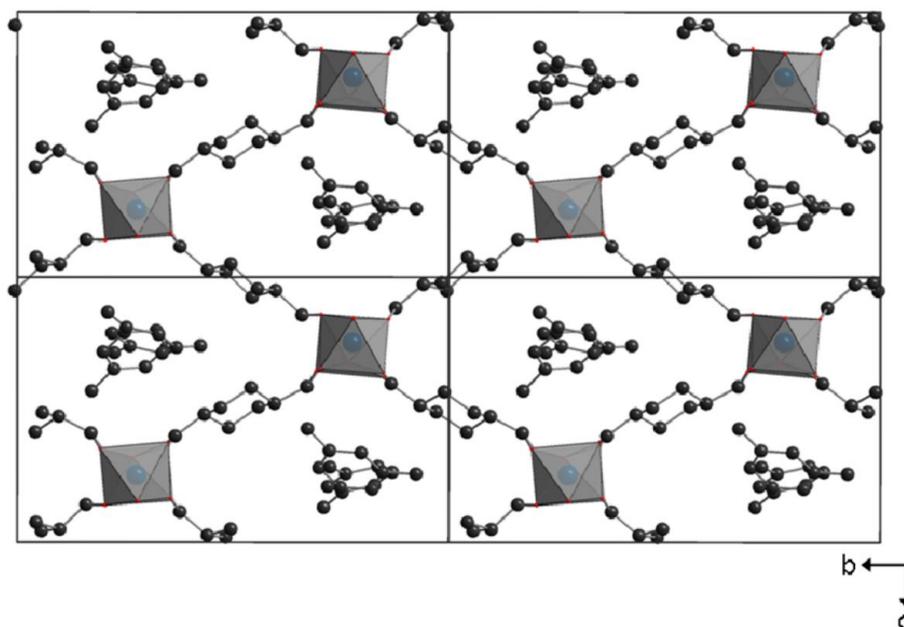


Рис. 26. Проекция вдоль оси *a* каркаса **CAU-13** в форме, насыщенной *m*-ксилолом.

Аналогичные предыдущим эксперименты по сорбции ксилолов были проведены для $[\text{Ga}(\text{OH})(\text{chdc})]$ **CAU-13(Ga)**. [116] Соединение в водной/активированной форме изоструктурно своему «алюминиевому» предшественнику и демонстрирует идентичный конформационный переход при насыщении изомерными ксилолами через газовую фазу. Однако, выдерживание активированного **CAU-13(Ga)** в DMF приводит к новой кристаллической фазе с увеличением объема элементарной ячейки на 9% и пористости решетки без $(a,a) - (e,e)$ перехода (рис. 27). Детальный анализ структуры показал, что локальные изменения в данном случае происходят преимущественно за счёт вращения октаэдров GaO_6 вокруг оси, проходящей через транс-координированные к металлу ОН-группы. Таким образом, дыхание в данном случае может быть отнесено к типу «rigid linker bending». Отметим, что поскольку **CAU-13(Al)** синтезируется в DMF, можно считать достоверно установленным отсутствие у него аналогичной «промежуточной» кристаллической формы.

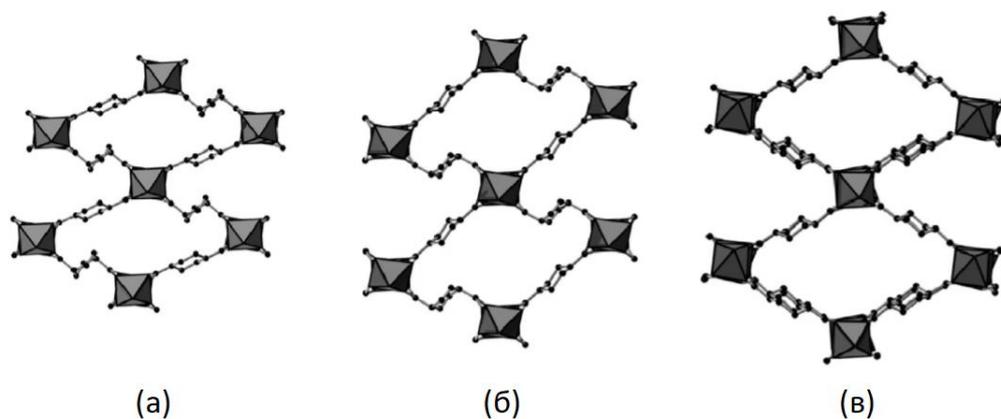


Рис. 27. Вид вдоль каналов форм **CAU-13(Ga)**, насыщенных водой (а), DMF (б) и *o*-ксилолом (в).

Опираясь на показанное отличие в дыхании **CAU-13(Ga)** от алюминиевого аналога, а также на отсутствие сорбции азота его активированной формой при 77 К, тоже отличающее его от **CAU-13(Al)**, авторы сделали важный вывод о том, что для малых молекул адсорбата и небольших степеней насыщения сорбционная активность определяется преимущественно металлоцентром, а для крупных молекул и значительных степеней насыщения – органическим лигандом, способным ко множественным межмолекулярным взаимодействиям.

В последующей публикации для **CAU-13(Al)** детально исследовалась сорбция замещенных пиразинов и её влияние на структуру каркаса [117]. Установлено, что включение пиразина, метилпиразина и *para*-диметилпиразина не приводит к раскрытию каркаса из активированной формы в открытую, в то время как включение *ortho*-диметилпиразина, три- и тетраметилпиразинов приводит к образованию открытой формы, структурные параметры которой совпадают с таковыми для описанного выше включения ксилолов (рис. 28). При этом параметры «открытой» формы каркаса, насыщенной разными гостями, отличаются слабо, что демонстрирует важный факт – несмотря на то, что конформационный переход, очевидно, индуцируется включением крупных гостевых молекул, сам факт протекания процесса и структура каркаса, в отличие от рассматривавшегося ранее примера **MIL-88**, обусловлены не гостем, а *chdc*-лигандом. Поскольку лиганд не является полностью конформационно свободным, а сохраняет некоторую степень структурной жесткости, не наблюдается какой-то монотонной зависимости параметров решетки **CAU-13** от размера или природы гостевых молекул, что позволяло бы по аналогии с **MIL-88** считать его “губкой”.

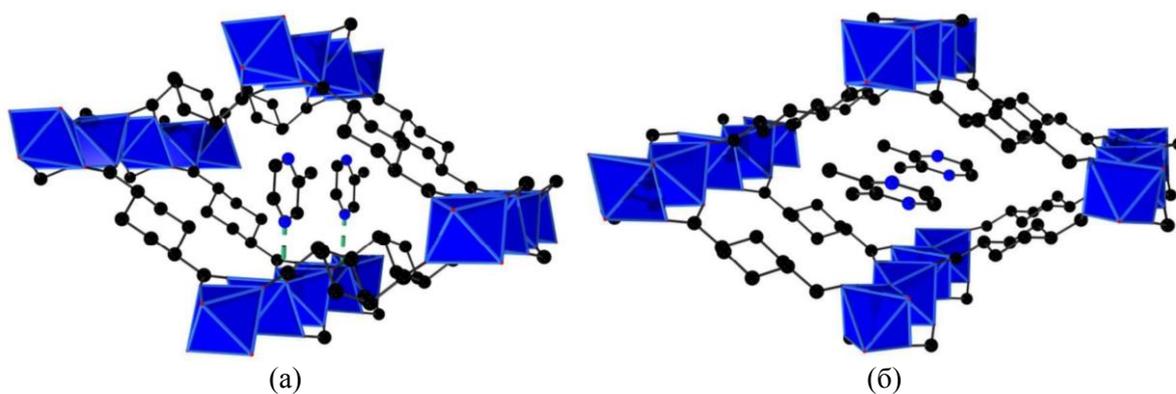


Рис. 28. Локализация метилпиридина в пустотах «закрытой» формы (а) и о-диметилпиридина в пустотах «открытой» формы (б) CAU-13(Al).

Увеличение склонности к раскрытию каркаса с ростом замещенности пиридина имеет под собой очевидное основание – увеличение размера в ряду молекул, сходных по химической природе, приводит к усилению межмолекулярных взаимодействий с сорбентом. Тем не менее, отдельно стоит отметить, что различие в поведении каркаса наблюдается даже для изомерных *пара*- и *орто*-диметилпиридинов, что, при сходном молекулярном объеме, очевидно связано с геометрией молекул. Молекула *пара*-диметилпиридина имеет меньший размер в двух из трех измерений (является более линейной), и её эффективная диффузия требует меньшего размера каналов. Поэтому эффективная сорбция «линейного» *пара*-изомера диметилпиридина возможна без раскрытия каналов. Таким образом, авторами показано влияние как размера, так и формы молекулы на межмолекулярные взаимодействия с дышащим каркасом.

Обобщая рассмотренные примеры, можно заключить, что алифатические и алициклические лиганды в химии МОКП занимают обособленную нишу. Такие физико-химические свойства, как оптическая прозрачность или конформационное дыхание являются их отличительной и уникальной чертой. Сорбционные свойства также могут демонстрировать необычное поведение, основанное на повышенной гидрофобности алифатического остова. Кроме того, примеры функциональных координационных полимеров с chdc^{2-} и его аналогами на данный момент всё еще редки. Таким образом, синтез, структурное и функциональное исследование МОКП с таким лигандом представляет большой научный интерес и открывает возможности существенного расширения химии координационных полимеров.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все коммерческие реагенты и растворители были квалификации не ниже «ХЧ» и использовались без дополнительной очистки. ДМФА предварительно осушался над прокаленными молекулярными ситами (3Å). **Внимание:** проведение любых манипуляций с исходным реагентом *odabco*·3H₂O₂, а также при синтезе и характеристике соединений **15**, **17**, **18**, **20**, **23** и **24** требует осторожного обращения из-за потенциальной взрывоопасности реакционной смеси и продуктов.

ИК-спектры в диапазоне 4000—400 см⁻¹ регистрировали на фурье-спектрометре Bruker Scimitar FTS 2000». Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 Iris при линейном нагревании образцов в атмосфере He или Ar/O₂ со скоростью 10° · мин⁻¹. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе VarioMICROcube. Данные РФА получены на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (излучение Cu-Kα, λ = 1.54056 Å). Спектры твердотельной люминесценции записаны на спектрометре Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3, оснащенный 450 Вт Хе-лампой и интегрирующей сферой quanta-φ. Спектры диффузного отражения записаны на приборе Shimadzu UV-3101. Исходные зависимости отражения образцов (R) от длины волны пересчитаны в функции Кубелки-Мунка (M) по уравнению: $M = \frac{(1-R)^2}{2R}$. Исследование магнитных свойств соединения **1** было проведено на установке типа "Весы Фарадея", производства Опытного завода СО АН СССР/ИНХ СО РАН. Чувствительность кварцевых весов установки составляет ~3·10⁻⁷ г. Напряженность магнитного поля при получении температурной зависимости составляла 9.7 кЭ, точность стабилизации напряженности поля составляла 2%. Во время измерений образец располагался в инертной атмосфере гелия при давлении 5 мм.рт.ст. Магнитные свойства соединений **3** и **4** исследовались на SQUID-магнетометре Quantum Design MPMSXL при напряженности магнитного поля 5 кЭ. Эффективные магнитные моменты были рассчитаны по формуле $\mu_{\text{эфф}}(T) = [(3k/N_A \cdot 2\mu_B)\chi T]^{1/2} \approx (8\chi T)^{1/2}$. Элементный анализ на лантаноиды (ИСП-МС) проводился на приборе Agilent 8800. Образцы разлагали в смеси 36%-го раствора HCl и 30%-го раствора H₂O₂, затем разбавляли водой для проведения измерений. Сорбционные измерения проводились на сорбтометре Quantachrome Autosorb iQ с термостатом TERMEX Cryo-VT-12 для высокотемпературных измерений и приставкой CryoCooler для измерений при 195К.

Дифракционные данные для монокристаллов соединений **1–12_У** и **14_{Тб}–24** получены на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенный

двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro [118]. Дифракционные данные для монокристаллов соединений **13_{Eu}** – **14_{Eu}** были накоплены на станции «Белок» Курчатовского Источника Синхротронного Излучения (детектор Rayonix SX165; $\lambda = 0.79272 \text{ \AA}$ для **13_Y**, **13_{Eu}** и **14_{Eu}**, $\lambda = 0.79475 \text{ \AA}$ для **13_{Tb}**). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием программного пакета XDS [119]. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [120] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [121]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели «наездника». Процедура SQUEEZE в программе PLATON [122] использовалась для уточнения неупорядоченного гостевого состава структур **15** и **24**. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных углов и параметров атомных смещений для соединений **1** – **8**, **9_{Ln}**, **10**, **12_{Ln}**, **13_{Ln}** и **15** – **21** депонированы в Кембриджском банке структурных данных CCDC 1973662, 1973664–1973666, 1587412–1587414, 2012734, 1876555–1876558, 2024826–2024831, 1973653, 1973655–1973657, 2035983–2035987, соответственно, откуда могут быть получены по запросу на сайте <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>. Данные для соединений **8_{ореп}**, **11_{Ln}**, **14_{Ln}** и **22** – **24** могут быть получены у автора.

Синтез odabco·3H₂O₂. К 10.0 мл (97 ммоль) 30% раствора H₂O₂ добавляли небольшими порциями при перемешивании 2.0 г (18 ммоль) 1,4-диазабцикло[2.2.2]октана (dabco). Суспензию медленно нагревали при перемешивании до 50°C до полного растворения dabco, затем осторожно упаривали до уменьшения общего объема в ~2 раза. Полученный раствор охлаждали до 0°C и добавляли к нему 5 мл диоксана. Выпавший белый осадок фильтровали на бумажном пористом фильтре, промывали диоксаном (2×10 мл), затем бензолом (2×10 мл) и сушили на воздухе 5 мин. Выход 4.3 г (98 %). Элементный анализ, рассчитано для odabco·3H₂O₂ (%): С, 29.3; Н, 7.4; N, 11.4. Найдено (%): С, 29.4; Н, 7.4; N, 11.5.

Синтез odabco·HNO₃. В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой растворили 218 мг (0.89 ммоль) odabco·3H₂O₂ в 5.0 мл N,N-диметилформамида и добавили 110 мкл (1.49 ммоль) 62% раствора HNO₃. Раствор выдерживали при 100°C в течение 3 часов. Полученный белый осадок отфильтровали, промыли DMF и высушили на воздухе. Выход 158 мг (86 %). ИК-спектр (KBr, см⁻¹), основные полосы: 3440 (ш., с, νOH), 3016,

2973 и 2903 (ср, $\nu\text{Csp}^3\text{-H}$). Элементный анализ, рассчитано для $\text{odabco}\cdot\text{HNO}_3$ (%): С, 34.8; Н, 6.3; N, 20.3. Найдено (%): С, 34.9; Н, 6.4; N, 19.5.

Синтез $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})]$ (1). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой растворили 100 мг (0.34 ммоль) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 56 мг (0.33 ммоль) H_2chdc и 24 мг (0.17 ммоль) уротропина в 8.00 мл воды. Раствор выдерживали при 80°C в течение 18 часов. После охлаждения до комнатной температуры ярко-розовые крупные кристаллы отфильтровали, промыли водой и высушили на воздухе. Выход: 66 мг (67%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3433 (ш., ср, νOH), 2957, 2947, 2933 и 2865 (ср, $\nu\text{Csp}^3\text{-H}$), 1552 (с, $\nu\text{COO}_{\text{антисимм}}$), 1406 (с, $\nu\text{COO}_{\text{симм}}$). Элементный анализ, рассчитано для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})]$ (%): С, 31.9; Н, 6.0. Найдено (%): С, 31.3; Н, 5.8. ТГА: потеря массы 24% при 120°C . Рассчитано для $4\text{H}_2\text{O}$: 24%.

Синтез $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{chdc})]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ (2). 350 мг $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.13 ммоль) растворили в 15.00 мл ацетонитрила. 250 мг (1.45 ммоль) H_2chdc и 150 мг (1.34 ммоль) dabco растворили в 15.00 мл воды. Полученные растворы смешали в тefлоновом сосуде объемом 50 мл и выдерживали при 100°C в течение 24 ч. После охлаждения до комнатной температуры белый осадок отфильтровали, промыли ацетонитрилом и высушили на воздухе. Выход: 192 мг (52%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3534 и 3389 (ш., ср, νOH), 2936 и 2857 (ср, $\nu\text{Csp}^3\text{-H}$), 1579 (с, $\nu\text{COO}_{\text{антисимм}}$), 1422 (ср, $\nu\text{COO}_{\text{симм}}$). Элементный анализ, рассчитано для $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{chdc})]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ (%): С, 33.6; Н, 4.2; N, 2.2. Найдено (%): С, 33.3; Н, 4.0; N, 2.2 %. ТГА: потеря массы 12% при 170°C . Рассчитано для $\text{H}_2\text{O}+0.5\text{CH}_3\text{CN}$: 11%.

Синтез $[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{chdc})_4]$ (3). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой диспергировали 300 мг (0.83 ммоль) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 120 мг (0.70 ммоль) H_2chdc и 120 мг (0.86 ммоль) уротропина в 5.00 мл воды. Смесь выдерживали при 80°C в течение 18 ч. После охлаждения до комнатной температуры белый осадок отфильтровали, промыли водой и высушили на воздухе. Выход: 85 мг (51%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3572 и 3348 (ш., сл, νOH), 2932 и 2856 (ср, $\nu\text{Csp}^3\text{-H}$), 1562 (с, $\nu\text{COO}_{\text{антисимм}}$), 1417 (ср, $\nu\text{COO}_{\text{симм}}$). Элементный анализ, рассчитано для $[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{chdc})_4]$ (%): С, 40.3; Н, 4.9 %. Найдено (%): С, 40.6; Н, 5.0 %. ТГА: потеря массы 5% при 190°C . Рассчитано для $3\text{H}_2\text{O}$: 5%.

Синтез $[\text{Mn}_2(\text{Hchdc})_2(\text{chdc})]$ (4). В стеклянной банке диспергировали 300 мг (0.83 ммоль) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 280 мг (1.63 ммоль) H_2chdc и 120 мг (0.86 ммоль) уротропина в 5.00 мл воды, и добавили 0.025 мл 65%-го (0.40 ммоль) раствора HClO_4 . Смесь

выдерживали при 120°C в течение 30 минут. Образовавшиеся белые кристаллы отфильтровали до остывания горячего раствора и промыли водой во избежание образования примеси **3**. После промывки продукт высушили на воздухе. Выход: 87 мг (34%). ИК-спектр (KBr, см⁻¹), основные полосы: 3448 (ш., сл, νOH), 2928 и 2856 (ср, νCsp³-H), 1586 (с, νCOO_{антисимм}), 1409 (ср, νCOO_{симм}). Элементный анализ, рассчитано для [Mn₂(Hchdc)₂(chdc)] (%): С, 46.3; Н, 5.2. Найдено (%): С, 46.4; Н, 5.2. ТГА: потеря массы 29% при 260°C. Рассчитано для H₂chdc: 28%.

Синтез [Mn₃(DMF)₂(NMP)₂(chdc)₃] (5). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой растворили 40 мг (0.2 ммоль) MnCl₂·4H₂O, 70 мг (0.5 ммоль) H₂chdc, 20 мг (0.15 ммоль) уротропина в смеси 2 мл NMP и 1 мл DMF. К раствору добавили 300 мкл глицерина и выдерживали при 100°C в течение 3 суток. Полученные бесцветные кристаллы отфильтровали, промыли NMP и высушили на воздухе. Выход 20 мг (33%). При отсутствии в системе глицерина время выдерживания реакционной смеси при 100°C может быть уменьшено до 1 суток, при этом образуются кристаллы меньшего размера аналогичного состава с близким выходом. ИК-спектр (KBr, см⁻¹), основные полосы: 2943, 2912, 2889 и 2854 (ср, νCsp³-H); 1649 и 1597 (с, νCO_{амидн}); 1562 (с, νCOO_{антисимм}); 1406 (с, νCOO); 1300 (с, νCOO_{симм}). Элементный анализ, рассчитано для [Mn₃(DMF)₂(NMP)₂(chdc)₃] (%): С, 47.1; Н, 6.1; N, 5.5. Найдено (%): С, 47.3; Н, 6.0; N, 5.5. ТГА: потеря массы 14% при 170°C. Рассчитано для 2DMF: 14%.

Синтез [Zn₃(NMP)₂(chdc)₃]·2NMP (6). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой растворили 150 мг (0.5 ммоль) Zn(NO₃)₂·6H₂O, 85мг (0.5 ммоль) H₂chdc, 70 мг (0.5 ммоль) уротропина в 25 мл NMP. Раствор выдерживали при 100 °C в течение 1 суток. Полученный бесцветный осадок отфильтровали, промыли NMP и высушили на воздухе. Выход 70 мг (45%). ИК-спектр (KBr, см⁻¹), основные полосы: 2947 и 2866 (ср, νCsp³-H); 1662 (с, νCO_{амидн}); 1587 (с, νCOO_{антисимм}); 1423 (с, νCOO); 1307 (с, νCOO_{симм}).

Синтез [Zn₃(DMF)_{0.5}(ur)(chdc)₃]·DMF (7). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой диспергировали 220 мг (1.0 ммоль) Zn(OAc)₂·2H₂O, 170 мг (1.0 ммоль) H₂chdc, 140 мг (1.0 ммоль) уротропина в 20мл DMF. Смесь выдерживали при 100°C в течение 3 суток. Полученный бесцветный осадок отфильтровали, промыли DMF и высушили на воздухе. Выход 220 мг (66%). ИК-спектр (KBr, см⁻¹), основные полосы: 2977, 2963 и 2940 (ср, νCsp³-H); 1655 (с, νCO_{амидн}); 1535 (с, νCOO_{антисимм}); 1456 (ср, νCOO); 1305 (ср, νCOO_{симм}). Элементный анализ, рассчитано для [Zn₃(DMF)_{0.5}(ur)(chdc)₃]·0.4ur·H₂O (%): С, 42.5; Н, 5.5; N, 8.8. Найдено (%): С, 42.4; Н,

5.2; N, 9.0. ТГА: потеря массы 10% при 250°C. Рассчитано для 0.5DMF+0.4ug+H₂O: 11%.

Синтез [Zn₂(chdc)₂(dabco)]·2NMP (8). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой растворили 150 мг (0.5 ммоль) Zn(NO₃)₂·6H₂O, 85мг (0.5 ммоль) H₂chdc, 50 мг (0.5 ммоль) dabco и 70 мг (0.5 ммоль) уротропина в 6,5 мл NMP, затем добавили 70 мкл (0.7 ммоль) 65%-го раствора HClO₄. Раствор выдерживали при 100°C в течение 1 суток. Полученный бесцветный осадок отфильтровали, промыли NMP и высушили на воздухе. Выход 90 мг (45 %). ИК-спектр (КВг, см⁻¹), основные полосы: 2945 (ср, νCsp³-H); 1695 и 1635 (с, νCO_{амидн}); 1501 (с, νCOO_{антисимм}); 1266 (ср, νCOO_{симм}). Элементный анализ, рассчитано для [Zn₂(chdc)₂(dabco)]·2NMP (%): С, 49.2; Н, 6.4; N, 7.2. Найдено (%): С, 49.1; Н, 6.2; N, 7.2. ТГА: потеря массы 24% при 170°C. Рассчитано для 2NMP: 25%. Потеря массы 16% при 250°C. Рассчитано для dabco: 15%.

Синтез [Zn₂(chdc)₂(dabco)] (8_{акт}). В стеклянном сосуде на 10мл с завинчивающейся крышкой смешивали 270 мг соединения **8** с 5 мл ацетона и оставляли при перемешивании на магнитной мешалке. С интервалом 1 час три раза производили декантацию твердого вещества и добавляли новую порцию 5 мл ацетона. Через 4 часа образец фильтровали на бумажном фильтре (синяя лента) и сушили на воздухе 5 минут, после чего выдерживали в вакууме при 100°C в течение 36 часов. Элементный анализ, рассчитано для [Zn₂(chdc)₂(dabco)]·0.4H₂O (%): С, 44.7; Н, 5.6; N, 4.7. Найдено (%): С, 44.7; Н, 5.5; N, 4.8.

Синтез [Zn₂(chdc)₂(dabco)]·3chox (8_{open}). 5 мг монокристаллов **8** выдерживали в 1.0 мл эпоксида циклогексена в течение 3 суток, с заменой растворителя на чистый 1 раз в день. Полученные монокристаллы отбирали для РСА.

Синтез [Ce₂(H₂O)₄(chdc)₃] (9_{Ce}). Монокристаллы **9_{Ce}** получали нагреванием смеси 10.0 мг (0.023 ммоль) гексагидрата нитрата церия (III), 8.0 мг (0.047 ммоль) *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты, 14.0 мг (0.10 ммоль) уротропина, 20 мкл (0,21 ммоль) хлорной кислоты и 2 мл воды в запаянной стеклянной ампуле при 130°C в течение 12 часов. Строение продукта установлено методом РСА. Синтез представительных партий **9_{Ce}** получали масштабированием приведенных выше условий реакции в стальной бомбе с тефлоновым вкладышем и завинчивающейся крышкой с 20-кратным увеличением количества всех реагентов. Полученный бесцветный осадок фильтровали, промывали водой, затем ацетоном и сушили на воздухе. Выход 119 мг (60%). ИК-спектр (КВг, см⁻¹), основные полосы: 3350 (ш, ср, νOH); 2935 и 2860 (ср,

$\nu\text{Csp}^3\text{-H}$); 1529 (с, $\nu\text{COO}_{\text{антисимм}}$); 1428 (с, νCOO). 1283 (с, $\nu\text{COO}_{\text{симм}}$). Элементный анализ, рассчитано для $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]$ (%): С, 33.4; Н, 4.4. Найдено (%): С, 33.3; Н, 4.2. ТГА: потеря массы 8.4% в интервале 100–180°C. Рассчитано для $4\text{H}_2\text{O}$: 8.3%.

Синтез $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]$ ($\mathbf{9}_{\text{Sm}}$), $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]$ ($\mathbf{9}_{\text{Eu}}$) и $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]$ ($\mathbf{10}$). Ампульный синтез монокристаллов соединений проводился аналогично $\mathbf{9}_{\text{Ce}}$, с заменой нитрата церия на ~11 мг (0.023 ммоль) гексагидратов нитратов соответствующих металлов (III). Состав и строение продуктов установлены по данным РСА.

Синтез $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\mathbf{11}_{\text{Gd}}$). 55.0 мг (0.122 ммоль) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 43.0 мг (0.25 ммоль) H_2chdc и 28.0 мг (0.5 ммоль) КОН диспергировали в 5.0 мл воды. Смесь перелили в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем объемом 10 мл и выдерживали при 200°C в течение 6 часов со скоростью нагрева $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ и скоростью охлаждения $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. После охлаждения полученный белый осадок отфильтровали, промыли водой и высушили на воздухе. Выход: 44.5 мг (71 %). ИК-спектр (КВr, см^{-1}), основные полосы: 3430 (с, ш, νOH); 2940 и 2859 (ср, $\nu\text{Csp}^3\text{-H}$); 1555 и 1534 (с, $\nu\text{COO}_{\text{антисимм}}$); 1434 (ср, νCOO); 1284 (ср, $\nu\text{COO}_{\text{симм}}$). Элементный анализ, рассчитано на $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (%): С, 28.9; Н, 5.0. Найдено (%): С, 29.0; Н, 5.2. ТГА: потеря массы 14 % в интервале до 180°C. Рассчитано для $7.5\text{H}_2\text{O}$: 14 %.

Синтез $[\text{Yb}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]\cdot 6.6\text{H}_2\text{O}$ ($\mathbf{11}_{\text{Yb}}$). 90.0 мг (0.20 ммоль) $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворили в 1.00 мл воды. 43.0 мг (0.25 ммоль) H_2chdc и 28.0 мг (0.50 ммоль) КОН растворили в 4.00 мл воды. Полученные растворы смешали в стальном автоклаве с тефлоновым вкладышем объемом 10 мл и выдерживали при 160°C в течение 48 часов со скоростью нагрева $1^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ и скоростью охлаждения $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. После охлаждения полученный белый осадок отфильтровали, промыли водой и высушили на воздухе. Выход: 100 мг (95 %). ИК-спектр (КВr, см^{-1}), основные полосы: 3430 (сл, ш, νOH); 2938 и 2861 (ср, $\nu\text{Csp}^3\text{-H}$); 1546 (с, $\nu\text{COO}_{\text{антисимм}}$); 1421 (с, νCOO); 1278 (ср, $\nu\text{COO}_{\text{симм}}$). Элементный анализ, рассчитано на $[\text{Yb}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (%): С, 28.0; Н, 4.8. Найдено (%): С, 28.2; Н, 5.1. ТГА: потеря массы 12 % при 50°C. Рассчитано для $7.5\text{H}_2\text{O}$: 13 %.

Синтез $[\text{Yb}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($\mathbf{11}_{\text{Yb-open}}$). 4.5 мг (0.01 ммоль) $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2.15 мг (0.0125 ммоль) H_2chdc и 1.4 мг (0.025 ммоль) КОН диспергировали в 1.00 мл воды в стеклянной ампуле. Ампулу запаяли и выдерживали при 180°C в течение 18 часов со скоростью нагрева $1^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ и скоростью охлаждения $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. После охлаждения ампулу вскрывали и отбирали монокристаллы для РСА.

Синтез $[Y_2(bpy)_2(chdc)_3]$ (12_Y). 84.0 мг (0.22 ммоль) $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и 60.0 мг (0.38 ммоль) 2,2'-bpy диспергировали в 5.00 мл воды. 70.0 мг (0.41 ммоль) H_2chdc и 45.0 мг (0.80 ммоль) КОН растворили в 15.00 мл воды. Полученные растворы смешали в стальном автоклаве с тефлоновым вкладышем объемом 50 мл и выдерживали при 180°C в течение 36 часов со скоростью нагрева 1°C мин⁻¹ и скоростью охлаждения 0.5°C мин⁻¹. После охлаждения полученный бесцветный осадок отфильтровали, промыли водой и высушили на воздухе. Выход: 60.0 мг (55 %). ИК-спектр (KBr, см⁻¹), основные полосы: 3470 (сл, ш, νOH); 3116 и 3048 (ср, νCsp^2-H); 2929 и 2858 (ср, νCsp^3-H); 1605 и 1544 (с, $\nu COO_{антисимм}$); 1437 и 1417 (с, νCOO); 1285 (ср, $\nu COO_{симм}$). Элементный анализ, рассчитано на $[Y_2(bpy)_2(chdc)_3] \cdot H_2O$ (%): С, 51.9; Н, 4.7; N, 5.5. Найдено (%): С, 51.8; Н, 4.7; N, 5.5. ТГА: потеря массы 29 % при 380°C. Рассчитано для 2bpy: 31 %.

По аналогичной методике, с заменой нитрата иттрия на 0.22 ммоль соответствующих нитратов, получали соединения 12_{Ln} для Eu и Tb.

Выход 12_{Eu} : 76.0 мг (61 %). ИК-спектр (KBr, см⁻¹), основные полосы: 3470 (сл, ш, νOH); 3116 и 3048 (ср, νCsp^2-H); 2929 и 2858 (ср, νCsp^3-H); 1605 и 1544 (с, $\nu COO_{антисимм}$); 1437 и 1417 (с, νCOO); 1285 (ср, $\nu COO_{симм}$). Элементный анализ, рассчитано на $[Eu_2(bpy)_2(chdc)_3]$ (%): С, 46.9; Н, 4.1; N, 5.0. Найдено (%): С, 46.8; Н, 4.2; N, 5.9. ТГА: потеря массы 28 % при 380°C. Рассчитано для 2bpy: 28 %.

Выход 12_{Tb} : 86.0 мг (68 %). ИК-спектр (KBr, см⁻¹), основные полосы: 3470 (сл, ш, νOH); 3116-3048 (ср, νCsp^2-H); 2929 и 2858 (ср, νCsp^3-H); 1605 и 1544 (с, $\nu COO_{антисимм}$); 1437 и 1417 (с, νCOO); 1285 (ср, $\nu COO_{симм}$). Элементный анализ, рассчитано на $[Tb_2(bpy)_2(chdc)_3] \cdot 0.5H_2O$ (%): С, 46.0; Н, 4.1; N, 4.9. Найдено (%): С, 46.2; Н, 3.9; N, 5.0. ТГА: потеря массы 28 % при 380°C. Рассчитано для 2bpy: 27 %.

Синтез $[Y_{0.97}Eu_{1.03}(bpy)_2(chdc)_3]$ (12_{Eu-Y}) выполнялся по аналогичной 12 методике с использованием 42.0 мг (0.11 ммоль) $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и 49.0 мг (0.11 ммоль) $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Выход: 75 мг. Формула продукта установлена по данным ИСП-МС, согласно которым мольное отношение Y : Eu в твердом осадке составляет 51.4 : 48.6.

Синтез $[Y_{1.03}Tb_{0.97}(bpy)_2(chdc)_3]$ (12_{Tb-Y}). выполнялся по аналогичной 12 методике с использованием 42.0 мг (0.11 ммоль) $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и 48.0 мг (0.11 ммоль) $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Выход: 69 мг. Формула продукта установлена по данным ИСП-МС, согласно которым мольное отношение Y : Tb в твердом осадке составляет 48.4 : 51.6.

Синтез [Eu_{1.06}Tb_{0.94}(bpy)₂(chdc)₃] (12_{Eu-Tb}). выполнялся по аналогичной **12** методике с использованием 49.0 мг (0.11 ммоль) Eu(NO₃)₃·6H₂O и 48.0 мг (0.11 ммоль) Tb(NO₃)₃·5H₂O. Выход: 90 мг. Формула продукта установлена по данным ИСП-МС, согласно которым мольное отношение Eu : Tb в твердом осадке составляет 52.9 : 47.1.

Синтез [Y_{1.68}Eu_{0.08}Tb_{0.24}(bpy)₂(chdc)₃] (12_{Eu-Tb-Y}). выполнялся по аналогичной **12** методике с использованием 70.0 мг (0.18 ммоль) Y(NO₃)₃·6H₂O, 4.0 мг (0.009 ммоль) Eu(NO₃)₃·6H₂O и 12.0 мг (0.027 ммоль) Tb(NO₃)₃·5H₂O. Выход: 75 мг. Формула продукта установлена по данным ИСП-МС, согласно которым мольное отношение Y : Eu : Tb в твердом осадке составляет 84.0 : 4.2 : 11.8.

Синтез [Y₂(phen)₂(chdc)₃]·0.5DMF (13_Y). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой растворили 60.4 мг (0.20 ммоль) YCl₃·6H₂O, 39.6 мг (0.20 ммоль) phen·H₂O и 68.8 мг (0.40 ммоль) H₂chdc в 5.00 мл DMF. Раствор выдерживали при 110°C в течение 48 часов. После охлаждения до комнатной температуры полученный белый осадок отфильтровали, промыли DMF и высушили на воздухе. Выход: 55.8 мг (51 %). ИК-спектр (KBr, см⁻¹), основные полосы: 3437 (ср, ш, νOH); 3082-3062 (сл, νCsp²-H); 2926 и 2857 (сл, νCsp³-H); 1684 и 1657 (ср, νCO_{амидн}); 1600 и 1546 (с, νCOO_{антисимм}); 1427 и 1411 (с, νCOO); 1285 (ср, νCOO_{симм}). Элементный анализ, рассчитано на [Y₂(phen)₂(chdc)₃]·0.3DMF·1.5H₂O (%): C, 53.5; H, 4.7; N, 5.5. Найдено (%): C, 53.5; H, 5.1; N, 5.3. ТГА: потеря массы 4% до 300°C; рассчитано на 0.3DMF+1.5H₂O: 4 %. ТГА: потеря массы 36% при 330°C; рассчитано для 2phen: 33 %.

По аналогичной методике, с заменой хлорида иттрия на 0.20 ммоль соответствующих хлоридов, получали соединения **13_{Eu}** и **13_{Tb}**.

Выход **13_{Eu}**: 55.7 мг (46 %). ИК-спектр (KBr, см⁻¹), основные полосы: 3437 (ср, ш, νOH); 3082 и 3062 (сл, νCsp²-H); 2926 и 2857 (сл, νCsp³-H); 1684 и 1657 (ср, νCO_{амидн}); 1600 - 1546 (с, νCOO_{антисимм}); 1427 и 1411 (с, νCOO); 1285 (ср, νCOO_{симм}). Элементный анализ, рассчитано на [Eu₂(phen)₂(chdc)₃]·0.7DMF·1.2H₂O (%): C, 48.2; H, 4.3; N, 5.3. Найдено (%): C, 48.0; H, 4.3; N, 5.6. ТГА: потеря массы 5 % до 300°C; рассчитано на 0.7DMF+1.2H₂O: 6 %. ТГА: потеря массы 32% при 330°C; рассчитано для 2phen: 29 %.

Выход **13_{Tb}**: 58.8 мг (48 %). ИК-спектр (KBr, см⁻¹), основные полосы: 3437 (ср, ш, νOH); 3082 и 3062 (сл, νCsp²-H); 2926 и 2857 (сл, νCsp³-H); 1684 и 1657 (ср, νCO_{амидн}); 1600 - 1546 (с, νCOO_{антисимм}); 1427 и 1411 (с, νCOO); 1285 (ср, νCOO_{симм}). Элементный анализ, рассчитано на [Tb₂(phen)₂(chdc)₃]·0.6DMF·1.6H₂O (%): C, 47.4; H, 4.3; N, 5.1. Найдено

(%): С, 47.1; Н, 4.3; N, 5.4. ТГА: потеря массы 5% до 300°C; рассчитано на 0.6DMF+1.6H₂O: 6 %. Потеря массы 29 % при 330°C; рассчитано для 2phen: 29 %.

Синтез [Y(phen)(NO₃)(chdc)]·DMF (14_Y). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой растворили 76.6 мг (0.20 ммоль) Y(NO₃)₃·6H₂O, 39.6 мг (0.20 ммоль) phen·H₂O и 68.8 мг (0.40 ммоль) H₂chdc в 5.00 мл DMF. Раствор выдерживали при 110°C в течение 36 часов. После охлаждения полученный бесцветный осадок отфильтровали, промыли DMF и высушили на воздухе. Выход: 81.0 мг (71 %). ИК-спектр (KBr, см⁻¹), основные полосы: 3425 (сл., ш., νO-H); 3086 и 3065 (сл., νCsp²-H); 2937 и 2858 (ср., νCsp³-H); 1678 (ср., νCO_{амидн}); 1598 и 1590 (с., νCOO_{антисимм}); 1481 и 1425 (с., νCOO); 1295 (ср., νCOO_{симм}). Элементный анализ, рассчитано на [Y(phen)(NO₃)(chdc)]·DMF (%): С, 48.1; Н, 4.4; N, 9.8. Найдено (%): С, 48.1; Н, 4.5; N, 9.7. ТГА: потеря массы 13% при 140°C; рассчитано на 1DMF: 13 %.

По аналогичной методике, с заменой нитрата иттрия на 0.20 ммоль соответствующих нитратов, получали соединения **14_{Eu}** и **14_{Tb}**.

Выход 14_{Eu}: 102 мг (80 %). ИК-спектр (KBr, см⁻¹), основные полосы: 3429 (сл., ш., νO-H); 3077 и 3064 (сл., νCsp²-H); 2935 и 2858 (ср., νCsp³-H); 1681 (ср., νCO_{амидн}); 1588 (с., νCOO_{антисимм}); 1469 и 1428 (с., νCOO); 1290 (ср., νCOO_{симм}). Элементный анализ, рассчитано на [Eu(phen)(NO₃)(chdc)]·DMF (%): С, 48.1; Н, 4.4; N, 9.7. Найдено (%): С, 48.1; Н, 4.5; N, 9.7. ТГА: потеря массы 10% при 120-140°C; рассчитано на 1DMF: 11 %.

Выход 14_{Tb}: 104 мг (81 %). ИК-спектр (KBr, см⁻¹), основные полосы: 3433 (сл., ш., νO-H); 3082 и 3066 (сл., νCsp²-H); 2935 и 2858 (ср., νCsp³-H); 1680 (ср., νCO_{амидн}); 1590 (с., νCOO_{антисимм}); 1473 и 1428 (с., νCOO); 1294 (ср., νCOO_{симм}). Элементный анализ, рассчитано на [Tb(phen)(NO₃)(chdc)]·DMF (%): С, 42.9; Н, 3.9; N, 8.7. Найдено (%): С, 43.0; Н, 4.0; N, 8.3. ТГА: потеря массы 11% при 120°C; рассчитано на 1DMF: 11 %.

Синтез [Mn(DMF)₂(odabco)₂](ClO₄)₂·DMF·H₂O (15). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой диспергировали 36.2 мг (0.10 ммоль) Mn(ClO₄)₂·6H₂O и 49.2 мг (0.20 ммоль) odabco·3H₂O₂ в 2.50 мл N,N-диметилформаида, затем добавили 0.02 мл (0.21 ммоль) 65% раствора HClO₄. Смесь выдерживали при 80°C в течение 18 часов. Полученный бесцветный осадок отфильтровали, промыли DMF и высушили на воздухе. Выход 63.0 мг (81 %). ИК-спектр (KBr, см⁻¹), основные полосы: 3420 (сл, ш, νOH); 3040 и 3020 (ср, νCsp²-H); 2933 (ср, νCsp³-H); 1664 (с, νCO_{амидн}); 1090 (с, νClO).

Элементный анализ, рассчитано на $[\text{Mn}(\text{DMF})_2(\text{odabco})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (%): С, 30.6; Н, 5.7; N, 11.9; Cl, 10.0. Найдено (%): С, 30.5; Н, 5.6; N, 12.4; Cl, 10.6.

Синтез $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCOO})_2] \cdot \text{odabco}$ (16_{Mn}). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой растворили 36.2 мг (0.10 ммоль) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 24.6 мг (0.10 ммоль) $\text{odabco} \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ в 4.00 мл DMF, затем добавили 0.08 мл (0.84 ммоль) 65% раствора HClO_4 . Раствор выдерживали при 80°C в течение 72 часов. Полученный бесцветный осадок отфильтровали, промыли DMF и высушили на воздухе. Выход 17.0 мг (52 %). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3336 (с, ш, νOH); 3188 (сл, $\nu\text{Csp}^2\text{-H}$); 2922 и 2850 (сл, $\nu\text{Csp}^3\text{-H}$); 1627 (с, $\nu\text{COO}_{\text{антисимм}}$); 1377 (с, $\nu\text{COO}_{\text{симм}}$). Элементный анализ, рассчитано на $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCOO})_2] \cdot \text{odabco}$ (%): С, 29.5; Н, 5.6; N, 8.6. Найдено (%): С, 29.8; Н, 5.6; N, 8.8.

Синтез $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCOO})_2] \cdot \text{odabco}$ (16_{Zn}). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой растворили 30.0 мг (0.10 ммоль) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 63.0 мг (0.30 ммоль) $\text{odabco} \cdot \text{HNO}_3$ в смеси 5.0 мл DMF и 0.6 мл воды. Раствор выдерживали при 70°C в течение 3 дней. Полученный бесцветный крупнокристаллический осадок отфильтровали, промыли DMF и высушили на воздухе. Выход: 29.5 мг (88%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3200 (с, оч. ш, νOH); 3047 (сл, $\nu\text{Csp}^2\text{-H}$); 2929 и 2839 (ср, $\nu\text{Csp}^3\text{-H}$); 1576 (с, $\nu\text{COO}_{\text{антисимм}}$); 1349 (с, $\nu\text{COO}_{\text{симм}}$). Элементный анализ, рассчитано на $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCOO})_2] \cdot \text{odabco}$ (%): С, 28.6; Н, 5.4; N, 8.3. Найдено (%): С, 28.6; Н, 5.5; N, 8.2. ТГА: потеря массы 12% в интервале 100 - 150 °С. Рассчитано на $2\text{H}_2\text{O}$: 11%.

Синтез $[\text{Mn}(\text{Hodabco})_2(\text{odabco})_3](\text{NO}_3)_4$ (17). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой растворили 90.5 мг (0.25 ммоль) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 123.0 мг (0.50 ммоль) $\text{odabco} \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ в 5.00 мл N,N-диметилформамида, затем добавили 1 мл 62% раствора HNO_3 . Раствор выдерживали при 80°C в течение 7 дней. Полученный бесцветный осадок отфильтровали, промыли DMF и высушили на воздухе. Выход 23.5 мг (23 %). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3430 (сл, ш, νOH); 2990 и 2931 (ср, $\nu\text{Csp}^3\text{-H}$); 1348 (с, νNO). Элементный анализ, рассчитано на $[\text{Mn}(\text{Hodabco})_2(\text{odabco})_3](\text{NO}_3)_4$ (%): С, 35.1; Н, 6.1; N, 19.1. Найдено (%): С, 34.6; Н, 6.1; N, 18.8.

Синтез $[\text{Mn}(\text{odabco})_3](\text{NO}_3)_2$ (18). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой растворили 58.0 мг (0.16 ммоль) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 39.4 мг (0.16 ммоль) $\text{odabco} \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ в 5.00 мл NMP и добавили 1 мл 62% раствора HNO_3 . Раствор выдерживали при 80°C в

течение 10 дней. Полученные небольшие призматические кристаллы отбирали для рентгеноструктурного анализа. Строение и состав продукта установлены методом РСА.

Синтез $[\text{Zn}_2(\mu\text{-OH})(\text{odabco})_2(\text{HCOO})_2](\text{NO}_3)$ (19). В запаянной стеклянной ампуле нагревали смесь 6.0 мг (0.02 ммоль) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4.2 мг (0.02 ммоль) $\text{odabco} \cdot \text{HNO}_3$, 1.0 мл DMF и 0.05 мл воды при 120°C в течение 24 часов. Образовывались крупные бесцветные кристаллы призматической формы. Строение продукта установлено методом РСА.

Синтез $[\text{Zn}(\text{odabco})(\text{OAc})_2]$ (20). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой нагревали смесь 4.4 мг (0.02 ммоль) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4.9 мг (0.02 ммоль) $\text{odabco} \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, 50 мкл (0.9 ммоль) уксусной кислоты и 1.0 мл DMF при 80°C в течение 48 часов. Образовывались бесцветные кристаллы блочной формы. Строение продукта установлено методом РСА.

Синтез $[\text{Zn}_2(\text{odabco})_3(\text{OAc})_2](\text{NO}_3)_2$ (21). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой растворили 110 мг (0.5 ммоль) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 108 мг (0.5 ммоль) $\text{odabco} \cdot \text{HNO}_3$ в смеси 12.5 мл DMA, 0.5 мл воды и 0.1 мл азотной кислоты. Смесь перелили в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем и выдерживали при 120°C в течение 24 часов. Выпавший бесцветный осадок отфильтровали, промыли DMA и высушили на воздухе. Выход: 39 мг (20%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3435 (ср, ш, νOH); 3023, 2995 и 2926 (сл, $\nu\text{Csp}^3\text{-H}$); 1595 (с, $\nu\text{COO}_{\text{антисимм}}$); 1387 (ср, $\nu\text{COO}_{\text{симм}}$). 1346 (с, νNO). ТГА: потеря массы 52% при 290°C. Рассчитано на 3odabco : 54%.

Синтез $[\text{Zn}_2(\mu\text{-O})(\text{odabco})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NMP} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (22). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой растворили 136 мг (0.458 ммоль) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 140 мг (0.648 ммоль) $\text{odabco} \cdot \text{HNO}_3$ в смеси 22.5 мл NMP и 1.5 мл воды. К смеси добавили 90 мкл триэтиламина, перелили в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем и выдерживали при 120°C в течение 24 часов. Полученный белый мелкокристаллический осадок отфильтровали, промыли NMP и высушили на воздухе. Выход: 129 мг (71%). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}), основные полосы: 3456 (с, ш, νOH); 3034, 2992, 2957 и 2922 (сл, $\nu\text{Csp}^3\text{-H}$); 1675 (с, $\nu\text{CO}_{\text{амидн}}$); 1360 (с, νNO). Элементный анализ, рассчитано на $[\text{Zn}_2\text{O}(\text{odabco})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{NMP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (%): С, 31.9; Н, 5.6; N, 15.4. Найдено (%): С, 31.9; Н, 5.5; N, 15.7. ТГА: потеря массы 3% при 70 °С. Рассчитано на $1\text{H}_2\text{O}$: 2.5%.

Синтез $[\text{Zn}_2(\text{odabco})_4](\text{NO}_3)_3(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{DMF}$ (23). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой растворили 50 мг (0.17 ммоль) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 80 мг (0.33

ммоль) odabco·3H₂O₂ в 10.0 мл DMF, затем добавили 60 мкл HClO₄. Раствор выдерживали при 80°C в течение двух дней. Полученный бесцветный осадок отфильтровали, промыли DMF и высушили на воздухе. Выход 57 мг (62 %). Элементный анализ, рассчитано на [Zn₂(odabco)₄](NO₃)₃(ClO₄)·DMF (%): C, 30.4; H, 5.2; N, 15.8; Cl, 3.3. Найдено (%): C, 30.3; H, 5.4; N, 15.7; Cl, 2.7.

Синтез [Zn(odabco)₂](NO₃)_{0.9}(ClO₄)_{1.1}·0.4dox (24). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой растворили 360 мг (1.2 ммоль) Zn(NO₃)₂·6H₂O и 246 мг (1.0 ммоль) odabco·3H₂O₂ в смеси 12.0 мл DMF и 18.0 мл диоксана (dox), затем добавили 220 мкл HClO₄. Раствор выдерживали при 80°C в течение двух дней. Полученный бесцветный осадок отфильтровали, промыли DMF и высушили на воздухе. Выход 146 мг (51 %). ИК-спектр (KBr, см⁻¹), основные полосы: 3419 (сл, ш, νOH); 3029, 2986 и 2917 (сл, νCsp³-H); 1666 (ср, νCO_{амидн}); 1375 (ср, νNO); 1117 (ср, νClO). Элементный анализ, рассчитано на [Zn(odabco)₂](NO₃)(ClO₄)·0.7dox (%): C, 30.8; H, 5.2; N, 12.1; Cl, 6.1. Найдено (%): C, 30.8; H, 5.2; N, 12.4; Cl, 6.1. ТГА: потеря массы 9% до 290 °C. Рассчитано на 0.7dox: 11%. Потеря массы 51% при 310 °C. Рассчитано на 2odabco: 50%.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Строение и синтез полученных соединений

В рамках данной работы были получены и исследованы 41 новый металл-органический координационный полимер, для 36 из которых были установлены кристаллические структуры, принадлежащие к 24 различным структурным типам. Информация о всех синтезированных соединениях и методах их исследования приведена в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Формулы и характеристика соединений, полученных в данной работе

Обозначение соединения*	Формула, установленная по данным РСА (при их отсутствии - по данным элементного анализа)	Методы
1	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})]$	РФА, СНН, ИК, ТГА, МИ
2	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{chdc})] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$	РФА, СНН, ИК, ТГА
3	$[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{chdc})_4]$	РФА, СНН, ИК, ТГА, МИ
4	$[\text{Mn}_2(\text{Hchdc})_2(\text{chdc})]$	РФА, СНН, ИК, ТГА, МИ
5	$[\text{Mn}_3(\text{DMF})_2(\text{NMP})_2(\text{chdc})_3]$	РФА, СНН, ИК, ТГА
6	$[\text{Zn}_3(\text{NMP})_2(\text{chdc})_3] \cdot 2\text{NMP}$	ИК
7	$[\text{Zn}_3(\text{DMF})_{0.5}(\text{ur})(\text{chdc})_3] \cdot \text{DMF}$	РФА, СНН, ИК, ТГА, ДО
8	$[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})] \cdot 2\text{NMP}$	РФА, СНН, ИК, ТГА
8_{акт}	$[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$	РФА, СНН, ДО, СИ
8_{open}	$[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})] \cdot 3\text{chox}$	-
9_{Ce}	$[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]$	РФА, СНН, ИК, ТГА
9_{Sm}	$[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]$	-
9_{Eu}	$[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]$	-
10	$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]$	-
11_{Gd}	$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	РФА, СНН, ИК, ТГА
11_{Yb}	$[\text{Yb}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3] \cdot 6.6\text{H}_2\text{O}$	РФА, СНН, ИК, ТГА
11_{Yb-open}	$[\text{Yb}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	-
12_{Eu}	$[\text{Eu}_2(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3]$	РФА, СНН, ИК, ТГА, ТЛ
12_{Tb}	$[\text{Tb}_2(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	РФА, СНН, ИК, ТГА, ТЛ
12_Y	$[\text{Y}_2(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3]$	РФА, СНН, ИК, ТГА, ТЛ
12 _{Eu-Tb}	$[\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{1.03}(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3]$	РФА, ТЛ, ИСП-МС
12 _{Eu-Y}	$[\text{Y}_{1.03}\text{Tb}_{0.97}(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3]$	РФА, ТЛ, ИСП-МС
12 _{Tb-Y}	$[\text{Eu}_{1.06}\text{Tb}_{0.94}(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3]$	РФА, ТЛ, ИСП-МС

Таблица 1 (продолжение)

12 _{Eu-Tb-Y}	[Y _{1.68} Eu _{0.08} Tb _{0.24} (bpy) ₂ (chdc) ₃]	РФА, ТЛ, ИСП-МС
13 _{Eu}	[Eu ₂ (phen) ₂ (chdc) ₃]·0.5DMF	РФА, СНН, ИК, ТГА, ТЛ
13 _{Tb}	[Tb ₂ (phen) ₂ (chdc) ₃]·0.5DMF	РФА, СНН, ИК, ТГА, ТЛ
13 _Y	[Y ₂ (phen) ₂ (chdc) ₃]·0.5DMF	РФА, СНН, ИК, ТГА, ТЛ
14 _{Eu}	[Eu(phen)(NO ₃)(chdc)]·DMF	РФА, СНН, ИК, ТГА, ТЛ
14 _{Tb}	[Tb(phen)(NO ₃)(chdc)]·DMF	РФА, СНН, ИК, ТГА, ТЛ
14 _Y	[Y(phen)(NO ₃)(chdc)]·DMF	РФА, СНН, ИК, ТГА, ТЛ
15	[Mn(DMF) ₂ (odabco) ₂](ClO ₄) ₂ ·DMF·H ₂ O	СННСІ, ИК
16 _{Mn}	[Mn ₂ (H ₂ O) ₂ (HCOO) ₄]·odabco	РФА, СНН, ИК
17	[Mn(Hodabco) ₂ (odabco) ₃](NO ₃) ₄	РФА, СНН, ИК
18	[Mn(odabco) ₃](NO ₃) ₂	-
16 _{Zn}	[Zn(H ₂ O) ₂ (HCOO) ₂]·odabco	РФА, СНН, ИК, ТГА
19	[Zn ₂ (μ-OH)(odabco) ₂ (HCOO) ₂](NO ₃)	-
20	[Zn(odabco)(OAc) ₂]	-
21	[Zn ₂ (odabco) ₃ (OAc) ₂](NO ₃) ₂	РФА, ИК, ТГА, ДО
22	[Zn ₂ (μ-O)(odabco) ₃](NO ₃) ₂ ·NMP·2H ₂ O	РФА, СНН, ИК, ТГА, ДО
23	[Zn ₂ (odabco) ₄](NO ₃) ₃ (ClO ₄)·2DMF	РФА, СННСІ, ИК, ТГА, ДО
24	[Zn(odabco) ₂](NO ₃) _{0.9} (ClO ₄) _{1.1} ·0.4dox	РФА, СННСІ, ИК, ТГА, ДО

* Жирным шрифтом выделены соединения, кристаллическая структура которых установлена методом РСА.

3.1.1. Координационные полимеры chdc²⁻ с двухзарядными катионами металлов

Соединение [Co(H₂O)₄(chdc)] (**1**) было получено выдерживанием при 80°C водного раствора, содержащего нитрат кобальта (II), *транс*-1,4-циклогександикарбоновую кислоту (H₂chdc) и уротропин, в течение суток. **1** кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой *P*-1. Независимая часть содержит один атом Co(II), который имеет октаэдрическое координационное окружение из четырех аква-лигандов и двух атомов O двух карбоксильных групп, находящихся в *транс*-положении. Расстояния Co–O(H₂O) составляют 2.0947(9) Å и 2.1168(10) Å, а расстояние Co–O(COO) равно 2.0993(9) Å. Такие межатомные расстояния показывают нахождение атома кобальта в зарядовом состоянии 2+, которое также подтверждено магнитными измерениями и согласуется с розовым цветом кристаллов. Металлоцентры связаны мостиковыми chdc лигандами, находящимися в биэкваториальной (*e,e*) конформации, с образованием одномерных цепочек (рис. 29). Между блоками {Co(H₂O)₄(OOCR)₂} соседних цепочек реализуется

разветвленная система водородных связей с расстояниями $O(COO)\cdots O(H_2O)$, равными 2.762 Å для $O(1)\cdots O(12)$, 2.868 Å для $O(1)\cdots O(11)$ и 2.889 Å для $O(2)\cdots O(11)$. По всей видимости, гидрофобные взаимодействия между циклогексановыми кольцами также играют важную роль в образовании плотной фазы, так как наименьшее расчетное межслоевое расстояние $H(CH)\cdots H(CH)$ составляет 2.320 Å, что демонстрирует тесную упаковку линкер-линкер. Кроме того, имеется внутримолекулярная водородная связь между аква-лигандом и атомом O карбоксильной группы, соответствующее расстояние $O(2)\cdots O(12)$ равно 2.652 Å.

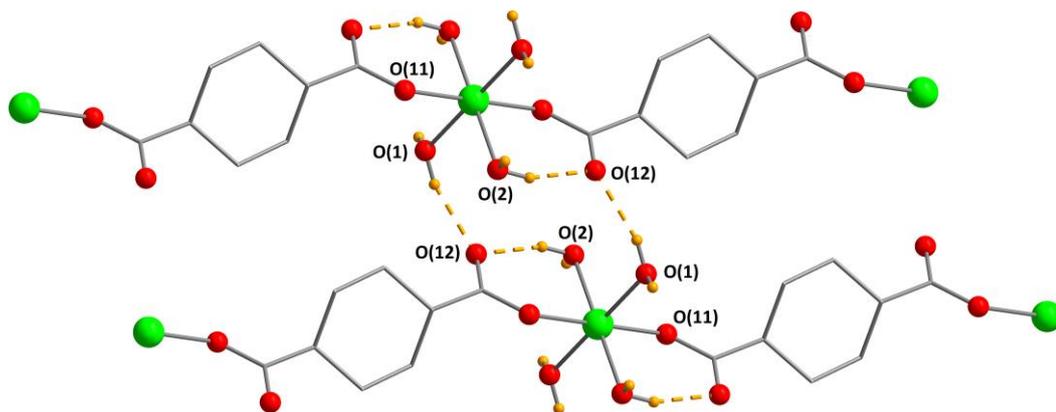


Рис. 29. Одномерные цепочки $\{-Co(H_2O)_4(chdc)\}_n$ в **1**. Атомы водорода циклогексановых колец не показаны.

Уротропин не входит в состав конечного продукта и его роль, по всей видимости, заключается в создании оптимальной кислотности реакционной среды. Кристаллизация продукта **1** происходит при начальном $pH_{нач} = 4.5$ и конечном $pH_{конеч} = 5.0$. Для сравнения, другое соединение кобальта $[Co_5(OH)_8(chdc)] \cdot 4H_2O$, которое ранее описывали Kurtoo и соавторы [114], было синтезировано из аналогичной системы в гидротермальных условиях (170°C) с использованием избытка NaOH для создания сильнощелочной среды, что, в свою очередь, способствует образованию конденсированных полимерных слоёв $\{Co_5(OH)_8\}_n^{2n+}$. В нашем случае, в достаточно мягких условиях и слабокислой среде, образуются лишь одноядерные кобальтсодержащие фрагменты. Проведение синтеза в условиях, аналогичных методике для **1**, но без уротропина приводит лишь к перекристаллизации H_2chdc после охлаждения раствора. Напротив, повышение основности реакционной системы за счет увеличения количества уротропина в два раза, или его замены на более сильное основание NaOH приводило к образованию неуставленного белого продукта, по всей видимости, не содержащего кобальт.

Соединение $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{chdc})] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ (**2**) было получено выдерживанием при 100°C раствора, содержащего нитрат кадмия, H_2chdc и *dabco* в смеси воды и ацетонитрила, в течение 1 суток. **2** кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/c$. Независимая часть структуры включает два атома $\text{Cd}(\text{II})$, два аниона chdc^{2-} и две координированные молекулы воды. Оба катиона кадмия имеют сходное искаженное октаэдрическое координационное окружение, состоящее из пяти атомов О карбоксильных групп и одного аква-лиганда. Расстояния $\text{Cd}-\text{O}$ лежат в диапазоне $2.2224(16) - 2.3860(17)$ Å. Атомы $\text{Cd}(1)$ и $\text{Cd}(2)$ связаны между собой через три мостиковые COO -группы с образованием биядерного блока $\{\text{Cd}_2(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1, \kappa^1)_2(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1)\}$. Блоки сконденсированы между собой с образованием зигзагообразных одномерных цепочек (рис. 30а), протяженных в направлении кристаллографической оси *c*. Цепочки соединены (*e,e*)-*chdc* лигандами в шести направлениях с образованием трехмерной пористой решетки (рис. 30б). Как показано расчётом в программе PLATON, поры в структуре **2** представляют собой изолированные полости (две клетки на элементарную ячейку) с общим объемом, составляющим 14% от объема элементарной ячейки. Эти полости заняты гостевыми молекулами ацетонитрила.

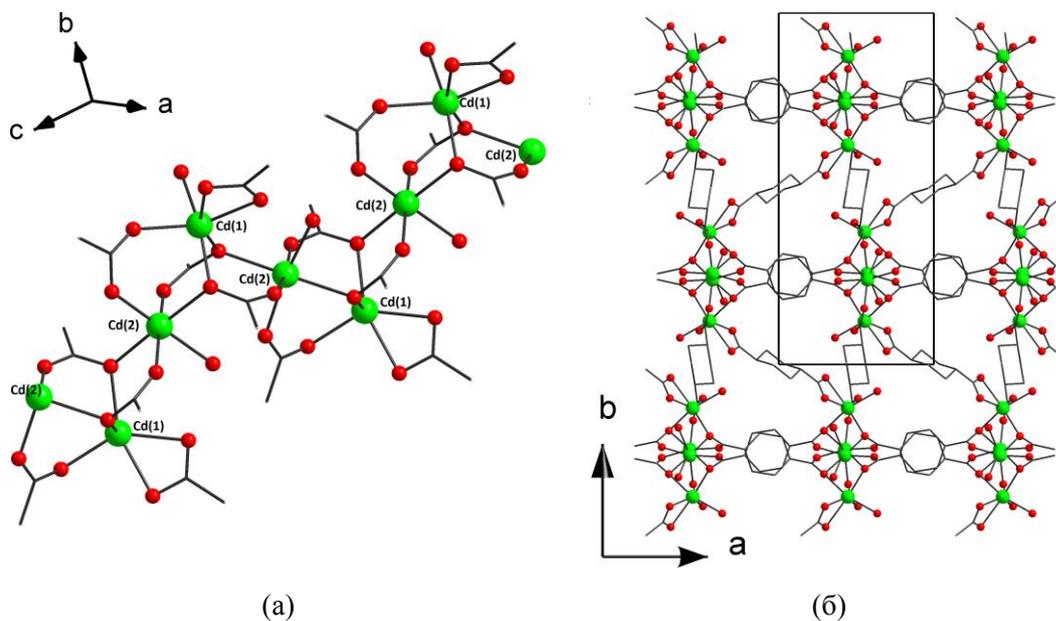


Рис. 30. Цепочка $\{-\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OOCR})_2-\}_n$ в **2** (а). Проекция металл-органического каркаса **2** вдоль оси *c*. Атомы водорода и гостевых молекулы не показаны.

Кислотность реакционного раствора незначительно изменяется в ходе реакции синтеза от $\text{pH}_{\text{нач}} = 4.8$ до $\text{pH}_{\text{конеч}} = 4.5$. В работе Thirumurugan и соавторов [123] описано получение близкого по составу цепочечного координационного полимера $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{chdc})]$, которое проводилось в воде из ацетата кадмия и H_2chdc с

пиперидином в качестве модулятора кислотности. В предложенной ими методике авторы установили интервал $pH_{нач} = 5...6$ как необходимый для образования продукта. Синтез соединения $[Cd_2(DMF)(chdc)_2]$, описанного Yoon и соавторами [124], проводился ими в органическом растворителе N,N-диметилформамиде (DMF). В нашем случае, попытки проведения синтеза **2** в чистой воде, либо в чистом ацетонитриле приводили лишь к перекристаллизации H_2chdc . Использование одного мольного эквивалента NaOH вместо dabco привело к образованию монокристаллов известного соединения $[Cd(H_2O)_2(chdc)]$ с цепочечным строением, что подтверждает необходимость создания более основной среды для его синтеза. Более того, не наблюдалось выпадение осадка при замене dabco ($pK_b = 5.2$) на уротропин ($pK_b = 9.5$). Таким образом, для успешной кристаллизации **2** была показана необходимость использования как смеси растворителей вода-ацетонитрил, так и 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана в качестве мягкого основания. Помимо фиксации pH раствора в интервале 4.5 – 4.8, которая обеспечивается буферным раствором на основе смеси dabco и H_2chdc , влияние на образование пористой решетки **2** также может оказывать темплатный эффект гостевых молекул ацетонитрила или dabco на этапе формирования зародышей кристаллов.

Координационные полимеры марганца $[Mn_4(H_2O)_3(chdc)_4]$ (**3**) и $[Mn_2(Hchdc)_2(chdc)]$ (**4**) были получены в водном растворе из перхлората марганца(II), H_2chdc и уротропина. Продукт **3** кристаллизуется в моноклинной сингонии с ПГС $P2_1/c$. Независимая часть содержит четыре атома Mn(II), четыре аниона $chdc^{2-}$ и три координированные молекулы воды. Mn(1) имеет искаженное октаэдрическое координационное окружение, содержащее 6 атомов O пяти COO-групп. Mn(2) и Mn(3) имеют сходное октаэдрическое окружение, состоящее из 4 атомов O четырех карбоксильных групп, а также одну мостиковую (между Mn(2) и Mn(3)) и одну концевую молекулы H_2O . Атом Mn(4) имеет квадратно-пирамидальное координационное окружение, включающее 5 атомов кислорода пяти COO-групп. Для октаэдрических металлоцентров расстояния Mn–O для O молекул воды и нехелатных карбоксильных групп лежат в диапазоне 2.0884(14) – 2.3142(15) Å. Для хелатирующей COO-группы расстояние Mn(1)–O(COO) составляет 2.3572(13) Å. Расстояния для квадратно-пирамидального металлоцентра Mn(4)–O находятся в диапазоне 1.993(6) – 2.219(7) Å, а также имеется удаленный контакт Mn(4)···O с расстоянием 2.8047 Å. Длины связей Mn–O показывают нахождение атома Mn в зарядовом состоянии 2+, которое также подтверждается элементным составом **3**, магнитными измерениями и

отсутствием окраски у кристаллов. Ионы Mn^{2+} связаны между собой мостиковыми карбоксилатными группами с образованием десятиядерного кольца (рис. 31а), внутри которого расположен эндотемплатный лиганд $chdc^{2-}$. Кольца, размноженные в плоскости, перпендикулярной оси c , образуют полимерный слой сотоподобной геометрии (рис. 31б). Такое строение по-своему уникально среди металл-органических каркасов, хотя в литературе есть примеры МОКП на основе марганца и железа, содержащих полиядерные металл-карбоксилатные кольца с другим числом металлоцентров, в том числе с эндотемплатными лигандами. Соседние слои соединены дополнительными мостиковыми $chdc^{2-}$ с образованием трехмерного координационного каркаса.

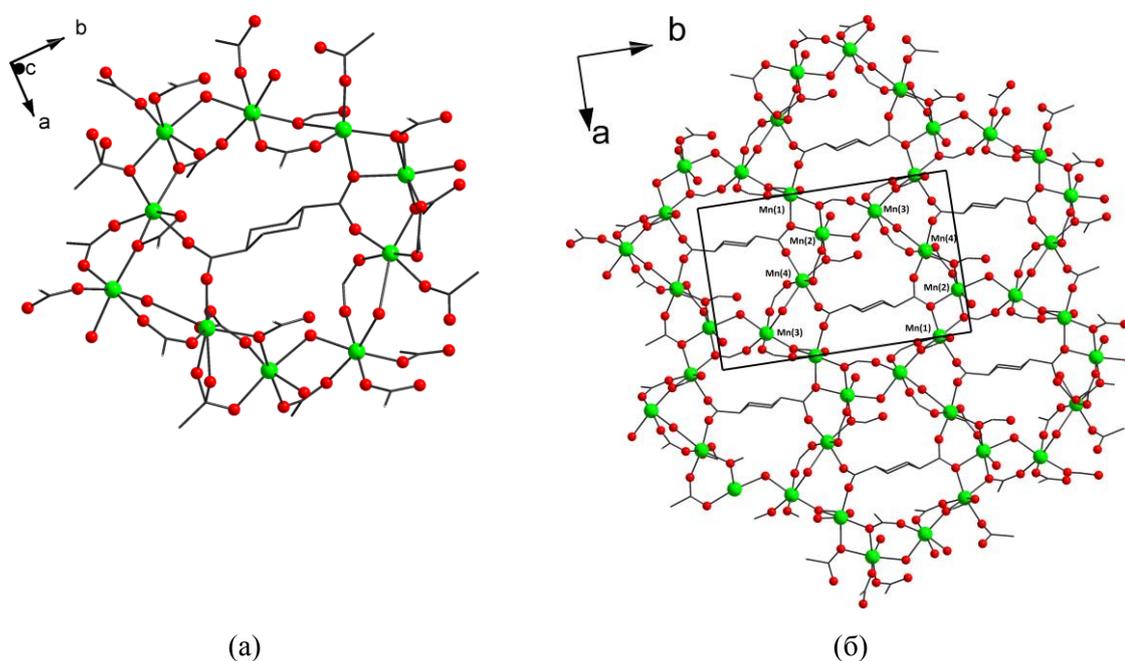


Рис. 31. Десятиядерное кольцо в структуре **3** (а). Проекция металл-органического каркаса **2** вдоль оси c . Атомы водорода и гостевые молекулы не показаны.

Соединение **4** кристаллизуется в ромбической сингонии с ПГС $Fdd2$. Независимая часть включает один атом $Mn(II)$, находящийся в октаэдрическом окружении, состоящем из 6 атомов O шести COO -групп. Расстояния $Mn-O$ находятся в диапазоне $2.083(8) - 2.211(3) \text{ \AA}$ для атомов кислорода мостиковых карбоксильных групп и равны $2.325(4) \text{ \AA}$ для O монокоординированного карбоксилата. Длины связей $Mn-O$ показывают нахождение атома Mn в зарядовом состоянии $2+$, которое также подтверждается отсутствием окраски у кристаллов **4** и магнитными измерениями. За счет мостиковых COO -групп образуются одномерные цепочки (рис. 32а), расположенные вдоль кристаллографической оси c . Цепочки связаны между собой

(*e,e*)-chdc-лигандами с образованием трехмерной координационной решетки, имеющей топологию *hex* (рис. 32б). Один из циклогександикарбоксилатных анионов является однократно протонированным и координируется только одним атомом О карбоксильной группы. Структура **4** является плотной и не содержит доступного для растворителя свободного объема.

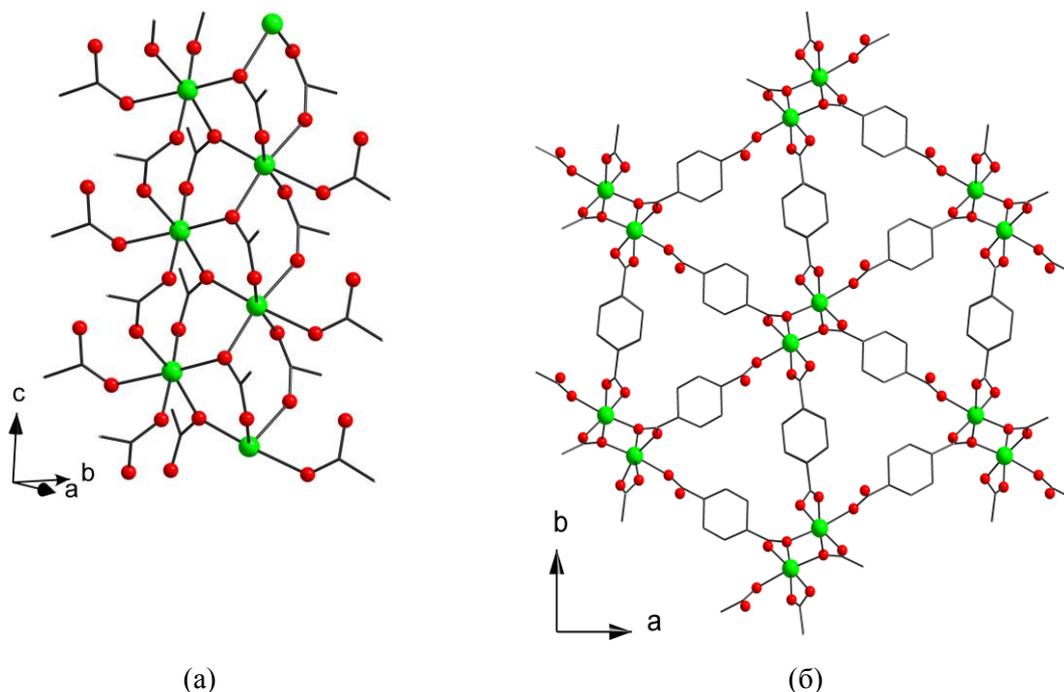


Рис. 32. Цепочки $\{-\text{Mn}(\text{OOCR})_2-\}_n$ в **4** (а). Проекция металл-органического каркаса **4** вдоль оси *c* (б). Атомы водорода и гостевых молекулы не показаны.

Из-за схожего химического состава кристаллизация марганцевых координационных полимеров **3** и **4** конкурирует в достаточно широком диапазоне условий. После оптимизации методик чистая фаза **3** (см. приложение) была получена в менее кислой среде ($\text{pH}_{\text{нач}} = 4.9$; $\text{pH}_{\text{конеч}} = 5.2$), в то время как чистое соединение **4** было выделено при более низкой кислотности системы ($\text{pH}_{\text{нач}} = 4.6$; $\text{pH}_{\text{конеч}} = 4.9$). Тонкое варьирование водородного показателя системы было достигнуто с использованием уротропинового буфера, в который, в случае синтеза более «кислого» соединения **4**, содержащего протонированные chdc-лиганды, дополнительно добавлялось небольшое количество хлорной кислоты HClO_4 . Концентрацию уротропина в этих методиках не удалось снизить, избежав бы при этом выпадения кристаллов H_2chdc . Таким образом, компоненты уротропинового буфера, хоть и не входят в состав обоих продуктов, непосредственно влияют на их успешную кристаллизацию, по всей видимости,

подавляя побочные процессы в системе, в том числе осаждение реагента (H_2chdc) и кристаллизацию конкурирующего продукта.

Таким образом, тонкая оптимизация условий синтеза, а именно варьирование кислотности водных растворов и фиксация оптимального pH с помощью буфера, создаваемого многокислотными слабыми основаниями, позволило получить ранее неизвестные соединения **1** – **4** на основе конформационно подвижного *транс*-1,4-циклогександикарбоксилата. Условия синтеза данных координационных полимеров обобщены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Сравнение деталей условий синтеза соединений **1** – **4**

Обозначение соединения	Формула	$M^{2+} : H_2chdc :$ основание (отношение)	pH _{нач}	pH _{кон}	Продукт при более высоком pH	Продукт при более низком pH
1	$[Co(H_2O)_4(chdc)]$	1 : 1 : 0.5	4.5	5.0	Не охарактеризован	H_2chdc
2	$[Cd(H_2O)(chdc)] \cdot 0.5CH_3CN$	1 : 1.3 : 1.2	4.8	4.5	$[Cd(H_2O)_2(chdc)]_n$	H_2chdc
3	$[Mn_4(H_2O)_3(chdc)_4]$	1 : 0.8 : 1	4.9	5.2	Синтез не проводился	H_2chdc
4	$[Mn_2(Hchdc)_2(chdc)]$	1 : 2 : 1	4.6	4.9	Синтез не проводился	H_2chdc

Соединение $[Mn_3(DMF)_2(NMP)_2(chdc)_3]$ (**5**) получено выдерживанием при 100°C раствора, содержащего тетрагидрат хлорида марганца(II), H_2chdc и уротропин в смеси DMF и NMP, в течение суток. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $P2_1/n$. Независимая часть структуры содержит два атома Mn(II), два аниона $chdc^{2-}$, по одной молекуле координированных DMF и NMP. Mn(1) находится в искаженном октаэдрическом окружении, создаваемом 4 атомами кислорода карбоксильных групп и атомами кислорода молекул DMF и NMP. Длины связей Mn(1)–O лежат в интервале 2.1215(18)–2.2734(18) Å. Октаэдрическое координационное окружение Mn(2) полностью состоит из карбоксилатных атомов кислорода, длины связей Mn(2)–O имеют значения от 2.1386(17) до 2.2164(17) Å. Длины связей Mn–O показывают наличие зарядового состояния 2+ у атома марганца, которое также подтверждается отсутствием окраски у кристаллов и их элементным составом. Три атома Mn(II) и шесть карбоксильных групп образуют вторичный

строительный блок $\{Mn_3(\mu-RCOO-\kappa^1, \kappa^1)_4(\mu-RCOO-\kappa^1, \kappa^2)_2\}$ (рис. 33а), к которому координированы по две молекулы NMP и DMF. Трехъядерные блоки соединены дикарбоксилатным линкером $chdc^{2-}$ в двумерную сетку с тригональными окнами диаметром около 6 Å (рис. 34а). Похожий вторичный строительный блок встречается в слоистых *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатах марганца(II) с координированными фенантролином [123], дипиридофеназином [125] и 2-(4-фторфенил)-1H-имидазофенантролином [126]. Полученные нами соединения **3**, **4** и **5** являются первыми примерами *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатов марганца(II), не содержащих дополнительных ароматических лигандов.

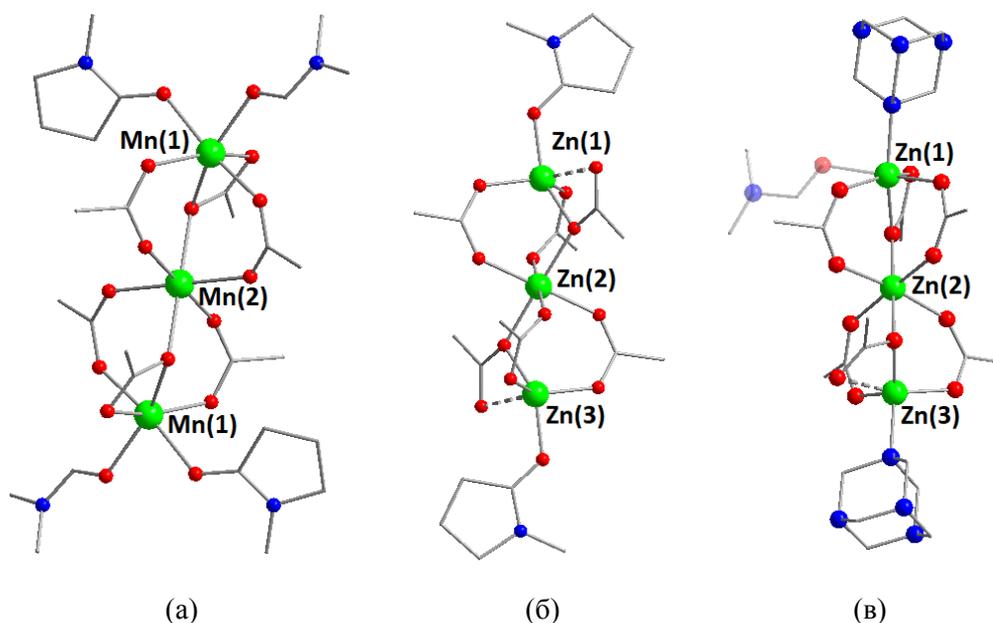


Рис. 33. Трехъядерные карбоксилатные блоки в **5** (а), **6** (б) и **7** (в). Атомы водорода не показаны. Координированная молекула DMF с заселенностью 0.5 в **7** показана полупрозрачной.

Монокристаллы соединения $[Zn_3(NMP)_2(chdc)_3] \cdot 2NMP$ (**6**) получены выдерживанием при 100°C раствора, содержащего гексагидрат нитрата цинка, H_2chdc и уротропин в NMP, в течение суток. Независимая часть структуры **6** содержит три атома Zn(II), три аниона $chdc^{2-}$ и четыре молекулы NMP (две координированные и две гостевые). Атомы Zn(1) и Zn(3) находятся в искаженном тетраэдрическом окружении. Длины четырех связей Zn–O для атомов Zn(1) и Zn(3) находятся в интервале 1.944(4)–2.014(3) Å. Zn(2) находится в близком к правильному октаэдрическом окружении с длинами связей Zn(2)–O, составляющими от 2.058(4) до 2.109(3) Å. Три неэквивалентных атома цинка формируют трехъядерный вторичный строительный блок $\{Zn_3(\mu-RCOO-\kappa^1, \kappa^1)_4(\mu-RCOO-\kappa^1, \kappa^2)_2\}$ (рис. 33б), который, в отличие от

соединения **5**, присоединяет только два атома кислорода координированных молекул растворителя. Как и в структуре **5**, трехъядерные блоки в **6** связаны через мостики chdc^{2-} в слое с тригональной структурой (рис. 34б), однако различия в локальной координации лигандов внутри трехъядерного блока $\{\text{M}_3(\text{OOC})_6\}$ в структурах **5** и **6** приводят, в конечном счете, к кристаллизации **6** в ромбической сингонии с ПГС $P2_12_12_1$.

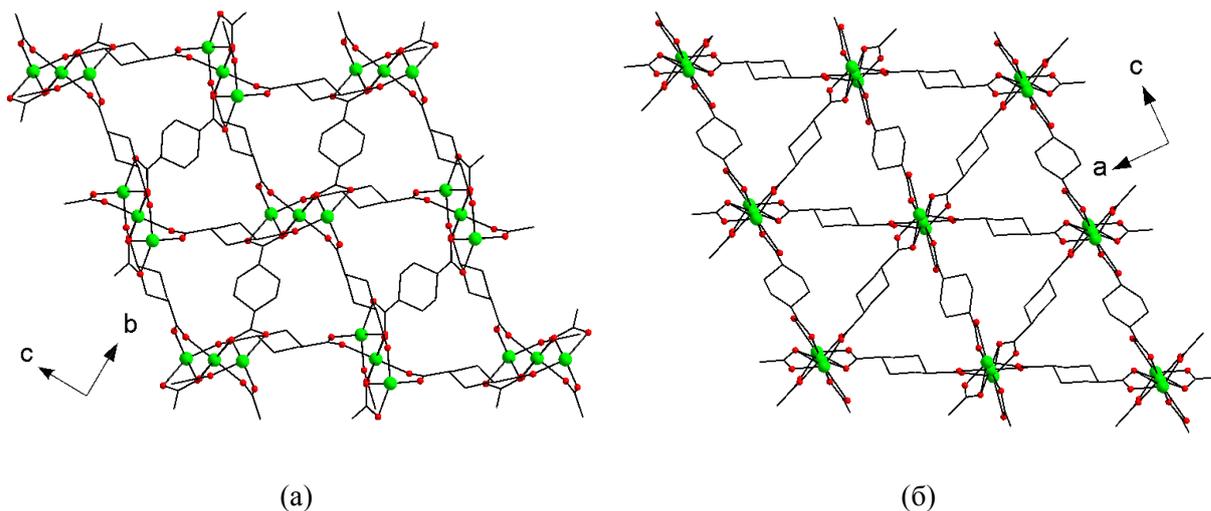


Рис. 34. Проекция слоев $\{-\text{M}_3(\text{chdc})_3-\}_n$ в **5** вдоль оси a (а) и в **6** вдоль оси b (б). Атомы водорода и гостевые молекулы не показаны.

Соединение $[\text{Zn}_3(\text{DMF})_{0.5}(\text{ur})(\text{chdc})_3] \cdot \text{DMF}$ (**7**) получено выдерживанием при 100°C раствора, содержащего дигидрат ацетата цинка, H_2chdc и уротропина в DMF, в течение 3 суток. При понижении концентраций реагентов в два раза не наблюдается образование кристаллических осадков. **7** кристаллизуется в моноклинной сингонии с ПГС $P2_1/n$. Независимая часть структуры содержит три атома $\text{Zn}(\text{II})$, три аниона chdc^{2-} , одну молекулу уротропина и две молекулы DMF. Строение трехъядерного строительного блока, образующего соединение **7**, близко таковому в **6**, однако атомы $\text{Zn}(1)$ и $\text{Zn}(3)$ в **7** координируют дополнительно атомы азота молекул уротропина. Также к $\text{Zn}(1)$ координирована разупорядоченная молекула DMF с заселенностью позиции $\frac{1}{2}$ (рис. 33в). Таким образом, координационное окружение $\text{Zn}(1)$ можно описать как сильно искаженный октаэдр, где максимальное межатомное расстояние $\text{Zn}(1)\text{--O}$ составляет $2.354(9)$ Å. Атом $\text{Zn}(3)$ остается тетракоординированным, расстояния $\text{Zn}(3)\text{--O}$ составляют $1.973 - 2.015$ Å. Блоки связаны мостиковыми молекулами уротропина и частично разупорядоченными chdc^{2-} лигандами в сложную трехмерную сетку (рис. 35). Молекулы DMF также локализованы в порах каркаса в

качестве гостевых молекул. Доступный объем каркаса, рассчитанный в программе PLATON, составляет 19%, однако поры имеют достаточно маленькую апертуру (диаметр около 3 Å), делающую их практически изолированными друг от друга, что затрудняет удаление гостевых молекул из пор трехмерного каркаса соединения **7**. Трехъядерный строительный блок $\{Zn_3(OOC)_6\}$ весьма распространен для карбоксилатных каркасов на основе цинка, однако **6** и **7** являются первыми примерами соединений с такой структурной единицей для комплексов Zn^{2+} с 1,4-циклогександикарбоксилатом.

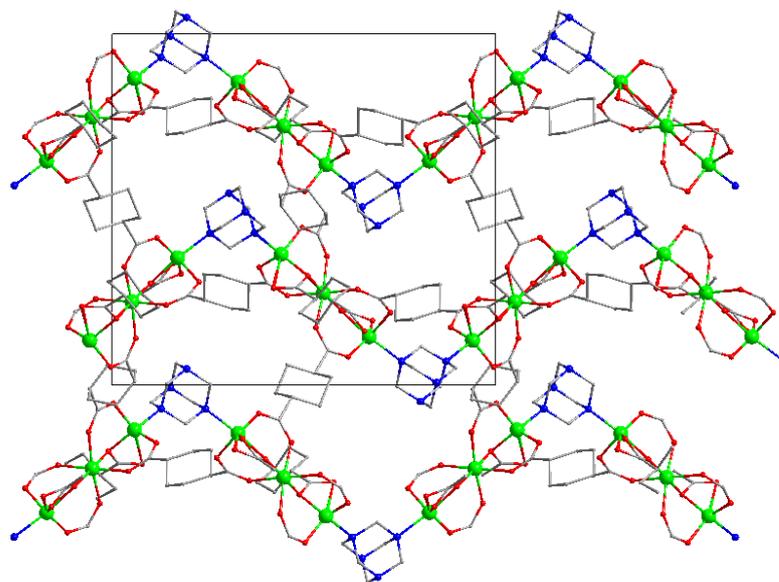


Рис. 35. Проекция металл-органического каркаса в **7**. Атомы водорода и гостевые молекулы не показаны.

Анализируя реакционные условия, в которых были получены координационные полимеры **5** – **7**, и их кристаллическое строение, также можно сделать ряд заключений. Все три соединения получены в сходных сольватермальных условиях, когда уротропин в органическом растворителе является основанием, задающим определенную кислотность среды. Закономерным является их структурное сходство – все три продукта построены на основе трехъядерного карбоксилатного строительного блока с линейной структурой $\{M_3(OOCR)_6\}$, при этом в **5** и **6** данные блоки связаны только через анионы $chdc^{2-}$ с образованием слоистых структур. Молекулы уротропина не входят в состав цинкового соединения **6**, несмотря на его присутствие в реакционной среде, однако повышение концентраций всех реагентов в 2.5 раза (см. таблицу 3) при синтезе **7** приводит к координации уротропина и образованию трехмерной структуры, в

которой молекулы *ur* выступают в роли дополнительных мостиковых лигандов, связывающих два карбоксилатных фрагмента $\{Zn_3(OOCR)_6\}$. Отметим, что присутствие уротропина в реакционной среде для синтезов **5** и **6** является необходимым условием успешного выделения соответствующих кристаллических продуктов: при его отсутствии выпадение каких-либо осадков не происходит. Примеры аналогичного влияния уротропина в органических растворителях были описаны в литературе ранее [127, 128].

Т а б л и ц а 3

Сравнение концентраций реагентов при синтезе **5** – **7**

Обозначение соединения	Формула	Отношение $M^{2+} : H_2chdc : \text{уротропин}$ при синтезе (нормированное)
5	$[Mn_3(DMF)_2(NMP)_2(chdc)_3]$	2 : 5 : 1
6	$[Zn_3(NMP)_2(chdc)_3] \cdot 2NMP$	0.4 : 0.4 : 0.4
7	$[Zn_3(DMF)_{0.5}(ur)(chdc)_3] \cdot DMF$	1 : 1 : 1

Таким образом, уротропин играет роль либо модулятора кислотности, либо лиганда, а реализация соответствующего сценария зависит от концентрации уротропина. При этом ситуация в амидных растворителях DMF и NMP явно отличается от картины в водных растворах, в которых среди синтезированных соединений **1** – **4** ни одно не содержит координированного уротропина при схожих его концентрациях. Причиной такого различия, по всей видимости, является меньшая координирующая способность N-донорных лигандов в водной среде, а также более низкая гидролитическая устойчивость карбоксилатных МОКП с двухзарядными катионами переходных металлов.

Соединение $[Zn_2(chdc)_2(dabco)] \cdot 2NMP$ (**8**) получено выдерживанием при 100°C раствора, содержащего гексагидрат нитрата цинка, H_2chdc , *dabco*, уротропин и хлорную кислоту в NMP, в течение 18 часов. Элементарная ячейка **8** имеет триклинную сингонию с пространственной группой *P*-1. Независимая часть включает два неэквивалентных атома Zn(II), однако их координационное окружение практически идентично. Металлоцентры координированы четырьмя атомами O четырех карбоксильных групп и одним атомом N лиганда *dabco*. Расстояния Zn–O лежат в интервале от 2.017(2) до 2.055(2) Å. Расстояния Zn–N составляют 2.056(3) и 2.058(3) Å. Zn(1) и Zn(2) связаны с четырьмя бидентатными карбоксилатами с образованием

искаженного биядерного блока $\{Zn_2(OOCR)_4\}$ (рис. 36а) вида «китайский фонарик» – очень характерного структурного мотива для карбоксилатных комплексов цинка [129, 130]. Блоки связаны между собой *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатными лигандами вдоль двух кристаллографических направлений, формируя слои $\{Zn_2(chdc)_2\}$ с искаженно-квадратными ячейками (рис. 36б, 36в). Примечательно, что половина $chdc^{2-}$ -линкеров находится в (*e,e*)-конформации, тогда как вторая половина принимает (*a,a*)-конформацию. Слои соединены между собой мостиковыми лигандами *dabco*, что приводит к пористой и невзаимопроросшей сетке примитивной кубической топологии *рси*, содержащей систему взаимопроникающих каналов в трех направлениях (рис. 36г, 36д). Размер окон в слоях $\{Zn_2(chdc)_2\}$ составляет $3 \times 4.5 \text{ \AA}^2$ (вдоль направления $[0\ 1\ \bar{1}]$). Диаметр каналов вдоль металл-карбоксилатных слоёв составляет $3.5 \times 4 \text{ \AA}^2$ вдоль направления $[2\ 1\ 1]$ или $5 \times 5 \text{ \AA}^2$ вдоль направления $[0\ 1\ 1]$ и определяется конформацией линкеров $chdc^{2-}$, образующих стенки в соответствующем направлении. Теоретический объем пустот в каркасе **8**, рассчитанный в программе PLATON, составляет 0.43 мл/мл (43%) или 0.38 мл/г. В синтезированном соединении **8** пустоты полностью заняты локализованными гостевыми молекулами NMP.

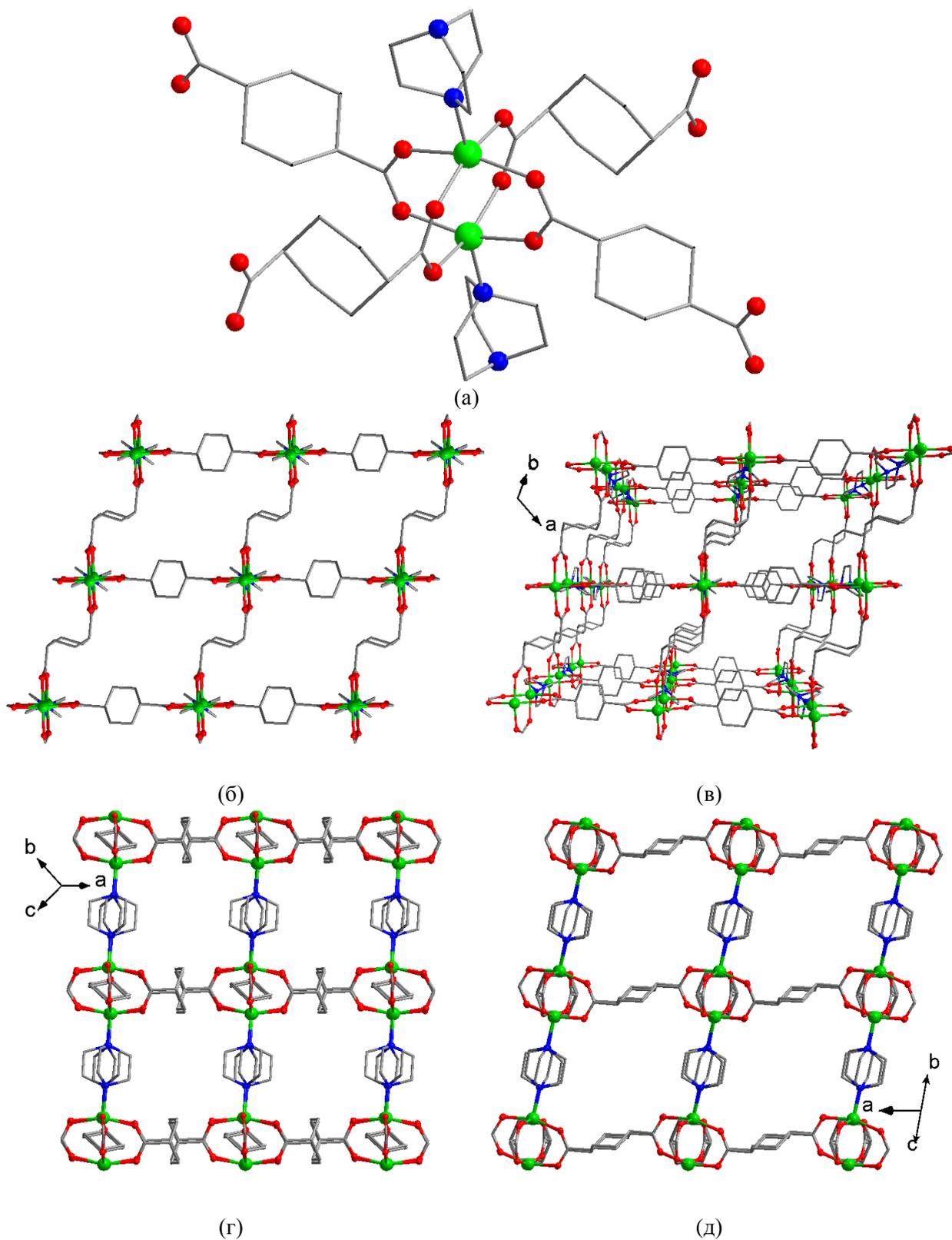


Рис. 36. Вторичный строительный блок $\{Zn_2(OOCR)_4N_2\}$ и его окружение в **8** (а). Проекция каркаса $[Zn_2(chdc)_2(dabco)]$ вдоль следующих направлений: $[0\ 1\ \bar{1}]$ (б), $[0\ 1\ \bar{1}]$ (в перспективе) (в), $[2\ 1\ 1]$ (г), $[0\ 1\ 1]$ (д). Атомы водорода и гостевые молекулы NMP не показаны.

Синтез **8** проводился в сложной системе, содержащей примерно одинаковые количества Zn^{2+} , H_2chdc , *dabco*, уротропина и хлорной кислоты. При отсутствии в системе последних двух реагентов, либо только уротропина в аналогичном синтезе не происходит образование осадков. Отсутствие же хлорной кислоты приводило к образованию кристаллического осадка неизвестной структуры, не соответствующей **8** по данным РФА. Очевидно, что уротропин и хлорная кислота снова играют роль модуляторов кислотности. Экспериментально установлено, что отношение $ur : HClO_4$ в некотором интервале пропорций (примерно от 1:1 до 1:2) задает в реакционном растворе оптимальную кислотность среды, приводящую к кристаллизации чистой фазы **8**.

Строение каркаса **8** допускает наличие у него обратимых структурных переходов (дыхания) за счет конформационной подвижности циклогексанового кольца в лиганде $chdc^{2-}$, благодаря чему можно ожидать существования еще двух «конформационных изомеров» – более плотной фазы, содержащей *chdc*-лиганды только в биаксиальной (*a,a*)-конформации, и более открытой фазы, включающей только (*e,e*)-*chdc*. Ниже описан синтез и структурная характеристика «открытой» фазы, а переходы между разными формами детально обсуждаются в разделе, посвященном дыханию и сорбционным свойствам.

Несмотря на широкий скрининг условий реакции, не удалось напрямую закристаллизовать другие конформационные изомеры каркаса **8**. Более пористую «открытую» форму **8_{open}** удалось получить переходом по типу монокристалл-монокристалл выдерживанием кристаллов **8** в жидком эпоксиде циклогексена. По данным РСА, структура **8_{open}** имеет моноклинную сингонию с пространственной группой $P2_1$. Независимая часть включает два иона $Zn(II)$. Как и в случае **8**, оба катиона имеют практически эквивалентное окружение, расстояния $Zn-O$ лежат в интервале от 2.016(6) до 2.052(6) Å, а расстояния $Zn-N$ составляют 2.071(4) и 2.073(4) Å. Образуемый атомами $Zn(1)$ и $Zn(2)$ вторичный строительный блок «китайский фонарик», соответственно, также имеет довольно искаженную геометрию, и ось {*dabco*- Zn - Zn -*dabco*} довольно сильно отклоняется от линейной формы. Изменения в конформации лигандов при переходе структуры $[Zn_2(e,e-chdc)(a,a-chdc)(dabco)]$ (**8**) в $[Zn_2(e,e-chdc)_2(dabco)]$ (**8_{open}**) не приводят к изменениям в топологии металл-оорганического каркаса, но ожидаемо увеличивают свободный объем пустот открытой фазы **8_{open}** до 48%, согласно расчету в PLATON.

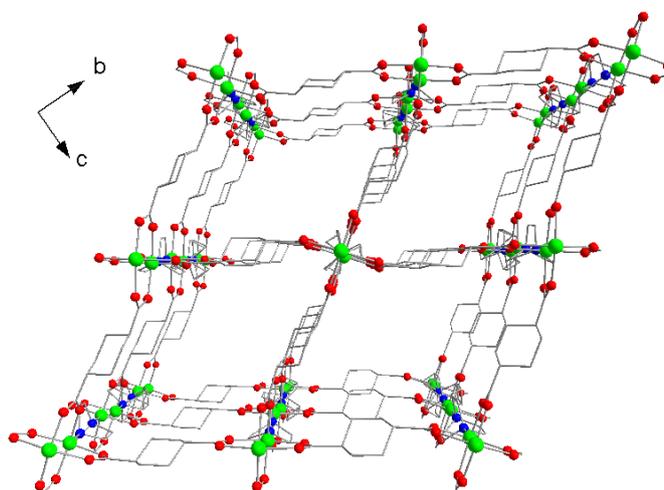


Рис. 37. Проекция металл-органического каркаса $\mathbf{8}_{\text{open}}$ вдоль кристаллографической оси a . Атомы водорода и гостевых молекулы не показаны.

Следует отметить, что и в литературе, принципиально небогатой на координационные полимеры, содержащие мостик $(a,a)\text{-chdc}^{2-}$, нет ни одного примера, когда разные конформационные изомеры одного и того же металл-органического каркаса синтезировались бы путём самосборки при варьировании условий синтеза; результаты нашей работы лишь подтверждают это. Возможно, это объясняется бóльшими трудностями кристаллизации полимерных структур с конформационно лабильными лигандами в целом, и сравнительно небольшим количеством экспериментального материала по синтезу МОКП с 1,4-*транс*-циклогександикарбоновой кислотой, в частности. Тем не менее, забегая вперед отметим, что нам удалось провести первый успешный непосредственный синтез двух конформационных изомеров $\mathbf{11}_{\text{Yb}}$ и $\mathbf{11}_{\text{Yb-open}}$ не в ходе структурного перехода, а за счет точной настройки условий кристаллизации каждой структуры.

3.1.2. Координационные полимеры chdc^{2-} с катионами редкоземельных металлов.

Соединение $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]$ ($\mathbf{9}_{\text{Ce}}$) было получено выдерживанием при 130°C водного раствора, содержащего нитрат церия(III), H_2chdc , уротропин и хлорную кислоту, в течение суток. По данным РСА, $\mathbf{9}_{\text{Ce}}$ кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой симметрии $P-1$. Независимая часть структуры содержит два атома Ce(III), три аниона chdc^{2-} и четыре молекулы воды. Ce(1) находится в координационном окружении, создаваемом шестью атомами кислорода трех

карбоксильных групп, хелатирующих Ce(1), одного мостикового атома O карбоксильной группы, хелатирующей Ce(2), одного карбоксильного атома кислорода, мостикового между Ce(1)–Ce(1) и двух атомов кислорода аква-лигандов. Длины связей Ce(1)–O лежат в интервале 2.4816(18) – 2.7641(18) Å. Координационное число Ce(1) равно 10. Координационное окружение Ce(2) состоит из четырех атомов кислорода двух карбоксильных групп, хелатирующих Ce(2), двух мостиковых атомов O карбоксильных групп, хелатирующих Ce(1), одного мостикового O нехелатной карбоксильной группы и двух атомов кислорода аква-лигандов. Длины связей Ce(2)–O лежат в диапазоне 2.4846(19) – 2.6838(17) Å. Координационное число атомов Ce(2) составляет 9. Таким образом, в структуре $\mathbf{9}_{\text{Ce}}$ можно выявить вторичный строительный блок $\{\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1, \kappa^2)_2(\text{RCOO-}\kappa^1)_3(\text{RCOO-}\kappa^2)_3\}$ (рис. 38а). Связь между соседними блоками образуется за счет дополнительной координации Ce–O($\mu\text{-RCOO}$) с образованием одномерных цепочек $\{-\text{O}-\text{Ce}(1)-\text{O}-\text{Ce}(1)-\text{O}-\text{Ce}(2)-\text{O}-\text{Ce}(2)-\text{O}-\}_\infty$, (рис. 38б) которые весьма распространены для лантаноидов. Через карбоксильные группы мостикового лиганда chdc^{2-} цепочки соединяются в трехмерный каркас. Отметим, что $\mathbf{9}_{\text{Ce}}$ является первым описанным 1,4-циклогександикарбоксилатом церия(III).

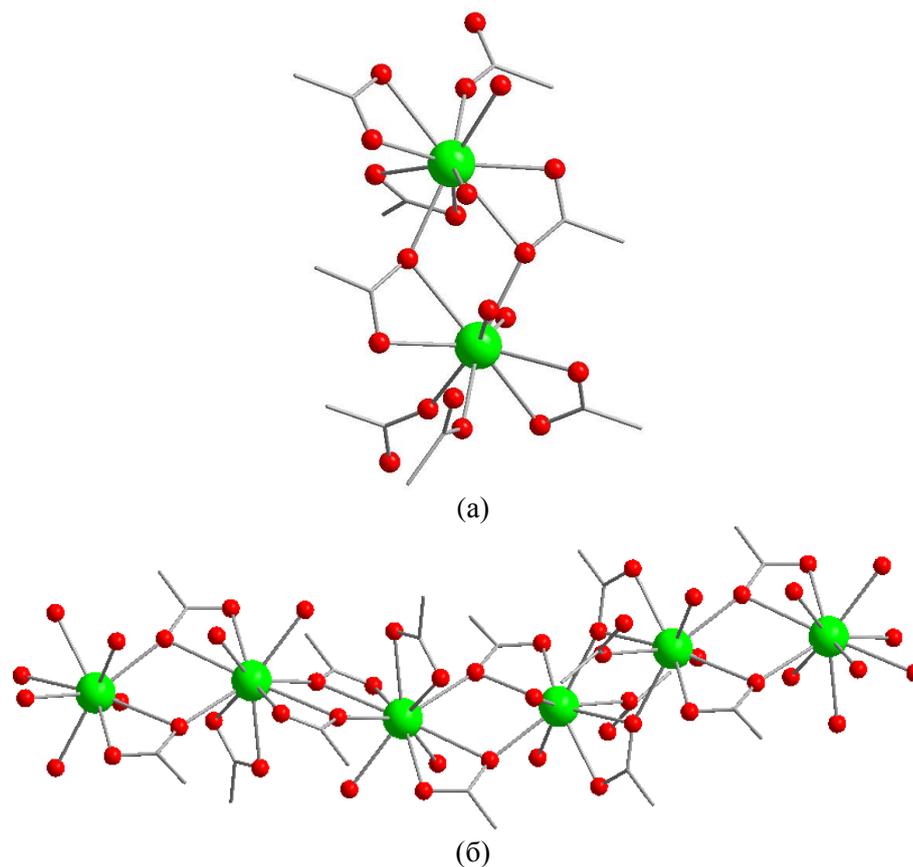


Рис. 38. Металл-карбоксилатная цепочка в $\mathbf{9}_{\text{Ce}}$ (а). Вторичный строительный блок $\{\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1, \kappa^2)_2(\text{RCOO-}\kappa^1)_3(\text{RCOO-}\kappa^2)_3\}$ в $\mathbf{9}_{\text{Ce}}$ (б). Пунктиром показано увеличенное расстояние $\text{Eu}(\text{КЧ}=9+1)\dots\text{O}_{\text{COO}}$ (2.918(11) Å). Вторые позиции разупорядоченных атомов О показаны полупрозрачными. Атомы водорода не показаны.

Соединения $\mathbf{9}_{\text{Sm}}$ и $\mathbf{9}_{\text{Eu}}$ изоструктурны $\mathbf{9}_{\text{Ce}}$. Расстояния $\text{Sm}(1)\text{-O}$ лежат в диапазоне от 2.408(2) до 2.749(3) Å, $\text{Sm}(2)\text{-O}$ от 2.421(2) до 2.649(3) Å. Расстояния $\text{Eu}(1)\text{-O}$ лежат в диапазоне 2.281(6) – 3.380(7) Å, $\text{Eu}(2)\text{-O}$ – от 2.288(5) до 2.744(4) Å. Стоит отметить, что в кристаллической структуре $\mathbf{9}_{\text{Eu}}$ наблюдается разупорядочение атомов кислорода одного из аква-лигандов и двух мостиковых COO -групп с удлинением одного из расстояний $\text{Eu}(1)\text{-O}(\mu\text{-RCOO})$ до значения 2.918(11), 3.380(7) Å, что позволяет принять КЧ $\text{Eu}(1)$ равным 9+1 (рис. 39). Таким образом, в $\mathbf{9}_{\text{Eu}}$ конкурируют два типа связывания между вторичными строительными блоками. Также для него наблюдается «растяжение» решетки вдоль соответствующего кристаллографического направления.

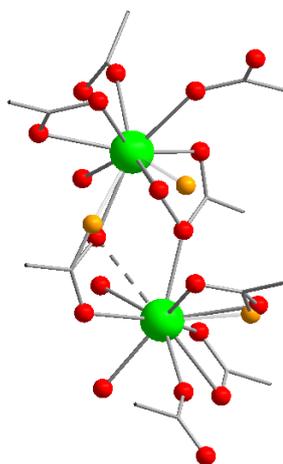


Рис. 39. Тип связывания между вторичными строительными блоками в $\mathbf{9}_{Eu}$.

Соединение $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]$ (**10**) содержит два типа вторичных строительных блоков аналогичных по составу таковым в выше описанных соединениях **9**: $\{\text{Gd}_2(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1, \kappa^2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{RCOO-}\kappa^2)(\text{RCOO-}\kappa^1)_4\}$ (рис. 40а, 40б). Первый тип построен на основе катионов Gd(1), второй – на основе катионов Gd(2). Расстояния Gd(1)–O лежат в диапазоне 2.325(2) – 2.633(2) Å, расстояния Gd(2)–O – от 2.300(2) до 2.633(2) Å. Отличие этих двух типов строительных блоков заключается в способе координации мостиковых карбоксилатных лигандов ($\mu\text{-RCOO-}\kappa^1, \kappa^2$). В случае Gd(2) расстояния Gd(2)– $\mu\text{-O(RCOO)}$ составляют 2.423(2) и 2.633(2) Å, в то время как для Gd(1) одно из расстояний заметно длиннее. Расстояния Gd(1)– $\mu\text{-O(RCOO)}$ составляют 2.325(2) и 3.216(2) Å. Таким образом, несмотря на схожесть состава и некоторых деталей кристаллического строения, соединение **10** не является изоструктурным остальным соединениям ряда и содержит металлоцентры с КЧ = 9 (Gd(2)) и 8+1 (Gd(1)).

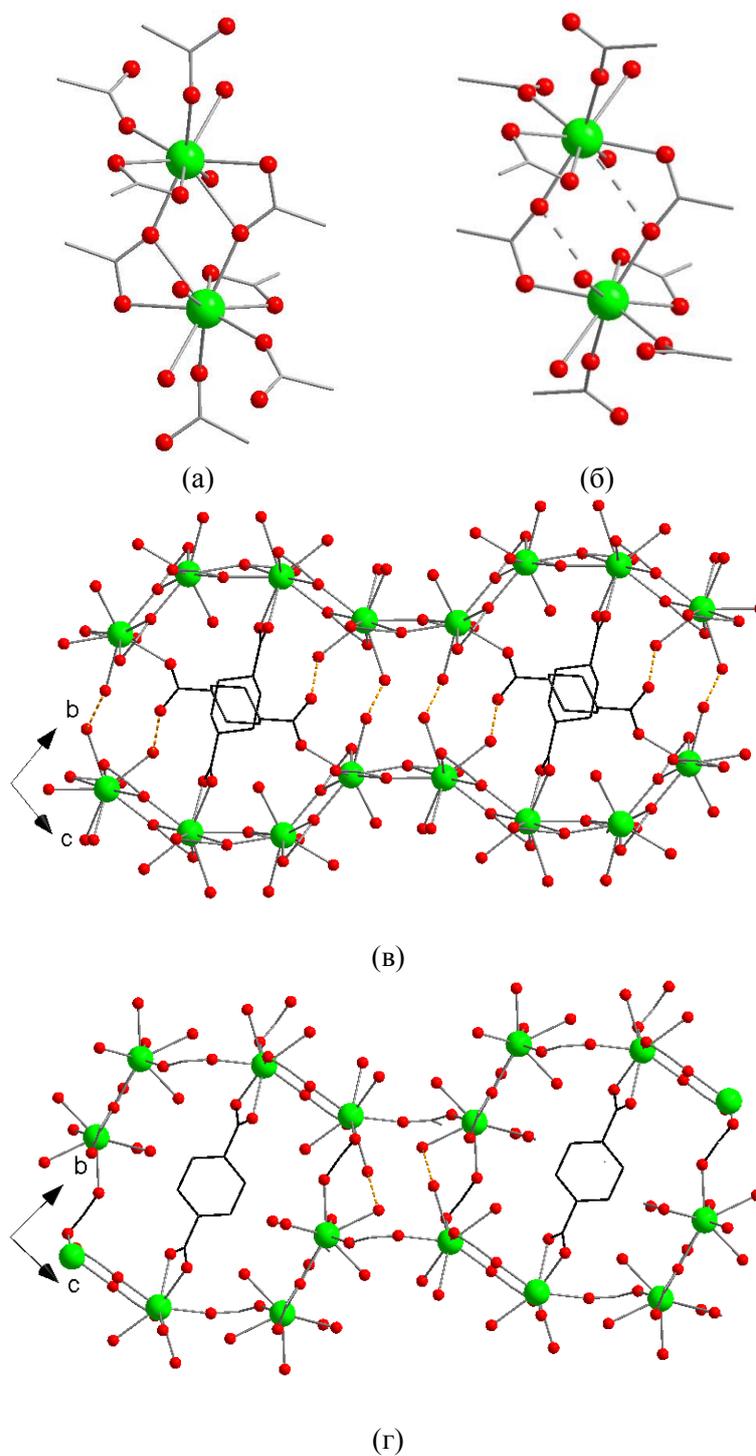


Рис. 40. Два вторичных строительных блока $\{\text{Gd}_2(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1, \kappa^2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{RCOO-}\kappa^2)(\text{RCOO-}\kappa^1)_4\}$ в **10** (а и б). Пунктиром обозначено «увеличенное» расстояние $\text{Gd}(\text{KЧ}=8+1)\dots\text{O}_{\text{COO}}$ ($3.216(2)$ Å). Упаковка «соседних» цепочек в **9**_{Сс} (в) и **10** (г), вид вдоль кристаллографической оси *a*. Атомы водорода не показаны.

В таблице 4 представлен сравнительный анализ деталей структуры соединений **9** для ряда лантаноидов от Ln до Eu, а также гадолиниевого соединения структурного типа **10**. Анализ приведенных параметров показывает закономерное уменьшение

параметров и объема элементарной ячейки при возрастании порядкового номера лантаноида в ряду $\text{La}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$. Также закономерно уменьшаются длины связей $\text{Ln(III)} - \text{O}(\text{H}_2\text{O})$ в координационной сфере металлоцентров и расстояний $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ внутри вторичных строительных блоков $\{\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OOC})_6\}$. Подобные изменения, очевидно, связаны с уменьшением ионного радиуса ионов Ln^{3+} (т.н. лантаноидное сжатие) и сопутствующим возрастанием их кислотности по Льюису. Для соединения с Gd(III) монотонность изменения параметров элементарной ячейки нарушается в связи со сменой топологии трехмерного каркаса, вызванной уменьшением координационного числа металлоцентров и изменением способов координации карбоксильных групп. Стоит отметить, что ни в похожих, ни в каких-либо других условиях не удалось получить соединения, аналогичные **9** или **10**, для катионов лантаноидов, следующих за гадолинием, а также для иттрия. Описанное явление можно отнести к так называемому в литературе «гадолиниевому излому» или «гадолиниевому углу» [131] – принципу, по которому именно на гадолинии статистически наиболее часто происходит изменение строения соединений лантаноидов(III), связанное с понижением координационного числа катиона Ln^{3+} на единицу. В случае описанных выше структур $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]$ оно выражается, по всей видимости, в затрудненности образования аналогичной упаковки ионами, меньшими по радиусу, чем Gd^{3+} и являет собой более редкий пример, когда часть лантаноидного ряда в принципе не образует соединения аналогичного строения.

Т а б л и ц а 4

Отдельные межатомные расстояния в соединениях $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})_3]$

Ln^{3+}	9_{La}	9_{Ce}	9_{Pr}	9_{Nd} (273 K)	9_{Sm}	9_{Eu}	10 (Gd)
Расстояния	2.5342(34)	2.499(2)	2.4725(25)	2.4958(49)	2.422(3)	2.411(10)	2.4330(19)
M(КЧ=9) – O(H₂O), Å	2.5883(37)	2.5519(19)	2.4804(23)	2.5499(52)	2.478(2)	2.442(7) 2.466(3)	2.510(2)
Расстояния	4.4090(4)	4.3339(4)	4.3204(8)	4.3451(6)	4.2643(4)	4.1622(4)	4.3129(4)
Ln⋯Ln	4.4797(4) 4.5445(4)	4.4093(4) 4.4999(4)	4.4545(11) 4.5113(12)	4.4641(6) 4.5204(6)	4.3820(4) 4.4827(4)	4.4032(4) 4.5518(4)	4.6132(5)
Ссылка	[132]	[133]	[134]	[135]	[133]		

Переход к синтезу в системах лантаноид(III) + chdc^{2-} при более высоких температурах привел к образованию более открытых, пористых решеток. Соединение

11_{Gd} получено в гидротермальных условиях выдерживанием при 200°C раствора, содержащего нитрат гадолиния(III) и K₂chdc, в течение 36 часов. Оно кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой *P*-1. Независимая часть структуры **11_{Gd}** включает один атом Gd(III), который находится в искаженном окружении, состоящем из шести атомов O трех хелатных карбоксильных групп, одного атома кислорода COO-κ¹,κ² группы, хелатирующей соседний атом Gd и двух атомов O координированных молекул воды. Расстояния Gd–O находятся в интервале 2.385(4) – 2.538(4) Å. Два эквивалентных металлоцентра объединяются в биядерный блок {Gd₂(H₂O)₄(μ-RCOO-κ¹,κ²)₂(RCOO-κ²)₂} (рис. 41а). Блоки соединены мостиковыми *транс*-1,4-циклогексанидкарбоксилатами вдоль трех кристаллографических направлений с образованием трехмерного пористого каркаса (рис. 41б) с примитивной кубической топологией *psi*. При этом лиганды, расположенные вдоль оси *c*, принимают менее стабильную биаксиальную (*a,a*)-конформацию. Таким образом, одна треть лигандов chdc²⁻ находится в (*a,a*)-форме, а две трети – в (*e,e*)-форме. Вдоль оси *a* располагаются наиболее крупные каналы диаметром около 6 Å, занятые гостевыми молекулами воды. Доступный для растворителя объем пустот в **11_{Gd}** составляет 20%.

Соединение **11_{Yb}** получено в гидротермальных условиях выдерживанием при 160°C раствора, содержащего нитрат иттербия(III) и K₂chdc, в течение 48 часов. Оно кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой *P*-1. Независимая часть структуры **11_{Yb}** включает один атом Yb(III). Окружение атома иттербия и форма биядерного блока {Yb₂(H₂O)₄(μ-RCOO-κ¹,κ²)₂(RCOO-κ²)₂} в целом повторяют **11_{Gd}**. Шесть расстояний Yb–O находятся в интервале 2.2959(5) – 2.3810(3) Å, еще три расстояния составляют 2.4529(3) Å, 2.5410(2) Å и 2.5658(2) Å. Несмотря на некоторые различия в строении карбоксилатного блока, трехмерный каркас имеет аналогичную топологию и близкие геометрические параметры. Доступный для растворителя объем пустот в **11_{Yb}** составляет 19%.

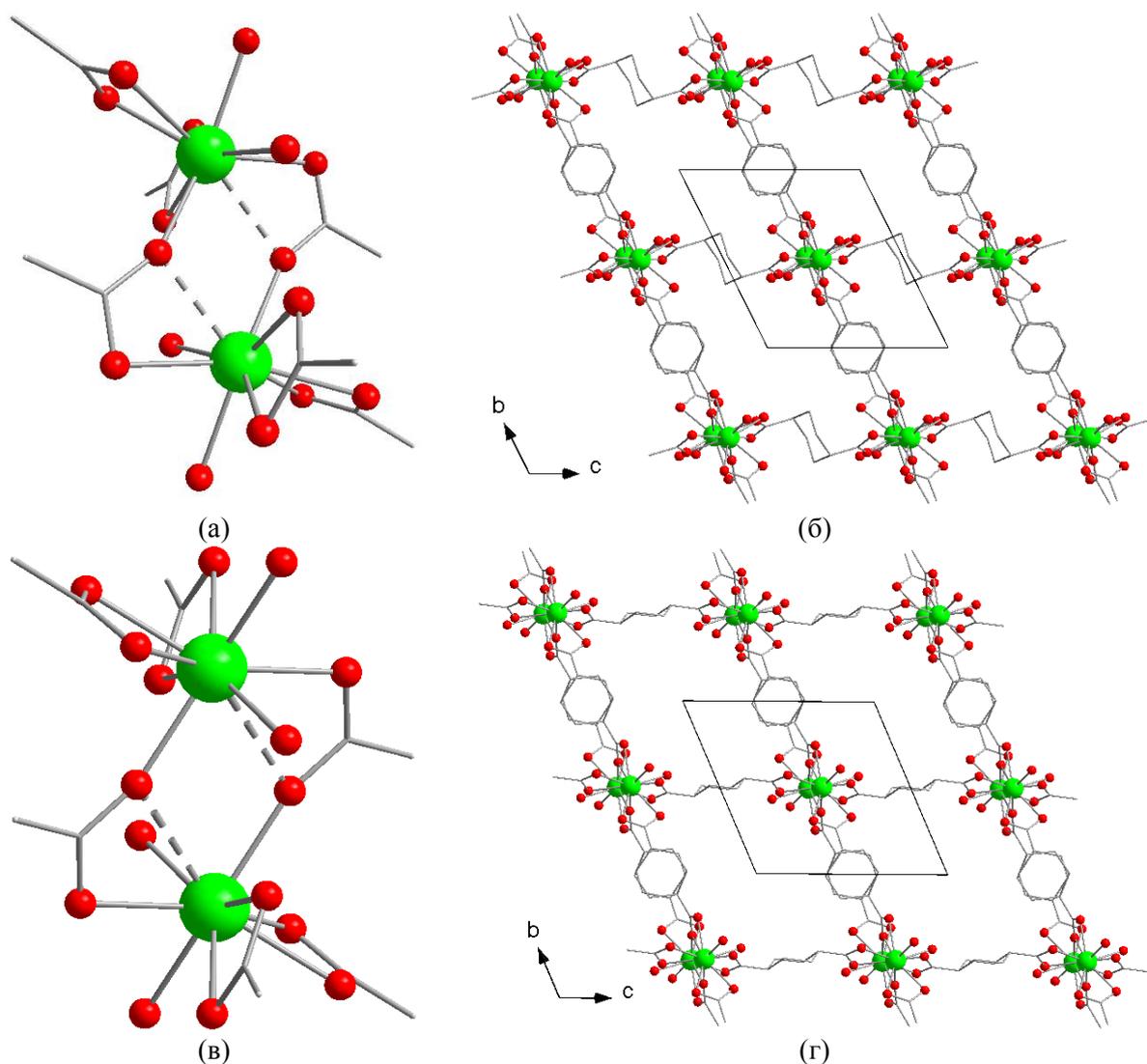


Рис. 41. Вторичный строительный блок $\{\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1,\kappa^2)_2(\text{RCOO-}\kappa^2)_2\}$ (а) и проекция трехмерного каркаса **11_{Gd}** вдоль оси *a* (б). Вторичный строительный блок $\{\text{Yb}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1,\kappa^2)_2(\text{RCOO-}\kappa^2)_2\}$ (в) и проекция трехмерного каркаса **11_{Yb-open}** вдоль оси *a* (г). Атомы водорода и гостевые молекулы воды не показаны. Пунктиром показаны удлиненные связи М–О (2.538(4) Å и 2.7251(1) Å, соответственно).

Проведение синтеза при еще более высокой температуре 180°C позволило выделить монокристаллы «открытой» формы данного каркаса **11_{Yb-open}**, содержащего chdc-лиганды только в биэкваториальной (*e,e*)-конформации. Как и **11_{Yb}**, соединение **11_{Yb-open}** кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой *P*-1 с близкими параметрами элементарной ячейки. Окружение атома иттербия аналогично предыдущему случаю **11_{Yb}**, однако наблюдается некоторое искажение координационного полиэдра в сторону одношапочной квадратной антипризмы: восемь расстояний Yb–O находятся в интервале 2.2899(1) – 2.4334(1) Å, а девятое

увеличивается до 2.7251(1) Å. Таким образом, ионам Yb^{3+} в данной структуре можно приписать КЧ = 8+1 (рис. 41в). Различие в строении карбоксилатного блока в соединениях $\mathbf{11}_{\text{Yb}}$ и $\mathbf{11}_{\text{Yb-open}}$ не влияет на связность трехмерного каркаса, который и для $\mathbf{11}_{\text{Yb-open}}$ имеет примитивную кубическую топологию. Принципиальное отличие «открытой» формы от $\mathbf{11}_{\text{Gd}}$ и $\mathbf{11}_{\text{Yb}}$ заключается в том, что все мостиковые *транс*-1,4-циклогександикарбоксилаты имеют более длинную (*e,e*)-конформацию, что приводит к существенному уширению одномерных каналов (рис. 41г). Доступный для растворителя объем пустот в $\mathbf{11}_{\text{Yb-open}}$ составляет 32%.

Согласно данным РФА, попытка активации соединения $\mathbf{11}_{\text{Yb}}$ и удаление гостевых молекул приводит к образованию неизвестной фазы с существенным падением кристалличности. Однако, выдерживание такой «активированной» формы в воде приводит к восстановлению исходной фазы $\mathbf{11}_{\text{Yb}}$, хотя и с несколько меньшей кристалличностью (см. приложение), что, по всей видимости, является следствием сильных локальных деформаций в процессе твердофазных переходов. Такое поведение напоминает дыхание описанного в литературе Zr-UiO-66-chdc [115], а также описанного нами $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$ ($\mathbf{8}_{\text{акт}}$), которое будет детально рассмотрено в следующем разделе. В то же время, «открытую» форму $\mathbf{11}_{\text{Yb-open}}$, каналы которой также, как и в $\mathbf{11}_{\text{Yb}}$, заполнены молекулами воды, не удастся получить насыщением водой активированной фазы металл-органического каркаса $\mathbf{11}_{\text{Yb}}$. Предположительно, крупнопористая форма $\mathbf{11}_{\text{Yb-open}}$ является метастабильным (кинетическим) продуктом кристаллизации, который при увеличении времени синтеза переходит в более устойчивую форму $\mathbf{11}_{\text{Yb}}$. Прямое получение конформационных изомеров $\mathbf{11}_{\text{Yb}}$ и $\mathbf{11}_{\text{Yb-open}}$ путем варьирования условий кристаллизации, а не в результате фазового перехода, является первым примером такого рода. Отметим, что металл-органический каркас $\mathbf{11}_{\text{Gd}}$ имеющий аналогичное с $\mathbf{11}_{\text{Yb}}$ строение, также теряет свою кристалличность при попытке его активации, но восстановления исходной структуры при выдерживании активированной фазы в воде в этом случае не происходит. По всей видимости, различие в обратимости дыхания изоструктурных соединений, а также различная устойчивость конформационных изомеров снова относится к увеличению Льюисовской кислотности катиона Ln^{3+} при лантаноидном сжатии и следующем из него увеличении прочности связывания карбоксильной группы.

Как указано выше, в соединениях типа $\mathbf{11}$ можно выделить биядерные карбоксилатные блоки, где к иону лантаноида координированы две молекулы воды, имеющие «цисоидное» расположение друг относительно друга. Такая геометрия

допускает возможность их замещения на один хелатирующий лиганд с сохранением формы и связности вторичного строительного блока и, соответственно, бóльшей предсказуемостью топологии и структуры конечного продукта в условиях синтеза. Следуя этой идее, мы предприняли широкое исследование синтетических систем, содержащих дополнительные N-донорные хелатирующие лиганды – 2,2'-бипиридил (bpy) или 1,10-фенантролин (phen), которые обладают требуемой геометрией, содержат протяженные π -системы и могут играть роль фотосенсибилизатора («антенны») для металл-центрированной люминесценции, характерной для ионов лантаноидов, в особенности для Eu^{3+} и Tb^{3+} .

Кристаллы серии **12** были получены в сольвотермальных условиях из системы, содержащей соли Ln^{3+} , chdc^{2-} и bpy. Кристаллические структуры были установлены методом РСА для соединений **12_{Eu}**, **12_{Tb}** и **12_Y**. Соединения изоструктурны, поэтому детально их строение будет рассмотрено на одном примере **12_Y**. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/n$. Независимая часть структуры содержит один атом Y(III), одну молекулу bpy и 1.5 аниона chdc^{2-} . Координационное окружение Y^{3+} имеет геометрию искаженной одношапочной квадратной антипризмы. Оно состоит из двух атомов N хелатной молекулы bpy, четырех атомов O двух хелатирующих COO-групп и трех атомов O трех мостиковых COO-групп, одна из которых хелатирует также соседний атом иттрия. Расстояния Y–O находятся в диапазоне 2.2995(11) – 2.5089(12) Å, расстояния Y–N составляют 2.5375(16) и 2.5770(15) Å. Два атома Y, шесть карбоксильных групп и две молекулы bpy образуют биядерный блок $\{\text{Y}_2(\text{bpy})_2(\text{RCOO-}\kappa^2)_2(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1, \kappa^1)_2(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1, \kappa^2)_2\}$ (рис. 42а). Блоки связаны между собой 1,4-циклогександикарбоксилатными мостиками, имеющими биекваториальную конформацию, формируя трехмерную координационную сетку (рис. 42б) с примитивной кубической топологией *psc*, аналогично структурам семейства **11**. Несмотря на данные элементного анализа и на то, что структура **12_Y** явно содержит небольшие каналы, протяженные вдоль кристаллографической оси *c* (соответствующий им доступный объем равен 138 Å³ на элементарную ячейку, или 6% от объема кристалла), метод РСА не показывает наличие гостевых молекул воды в монокристалле, по всей видимости, из-за их подвижности и легкости обратимой адсорбции/десорбции при контакте с атмосферой.

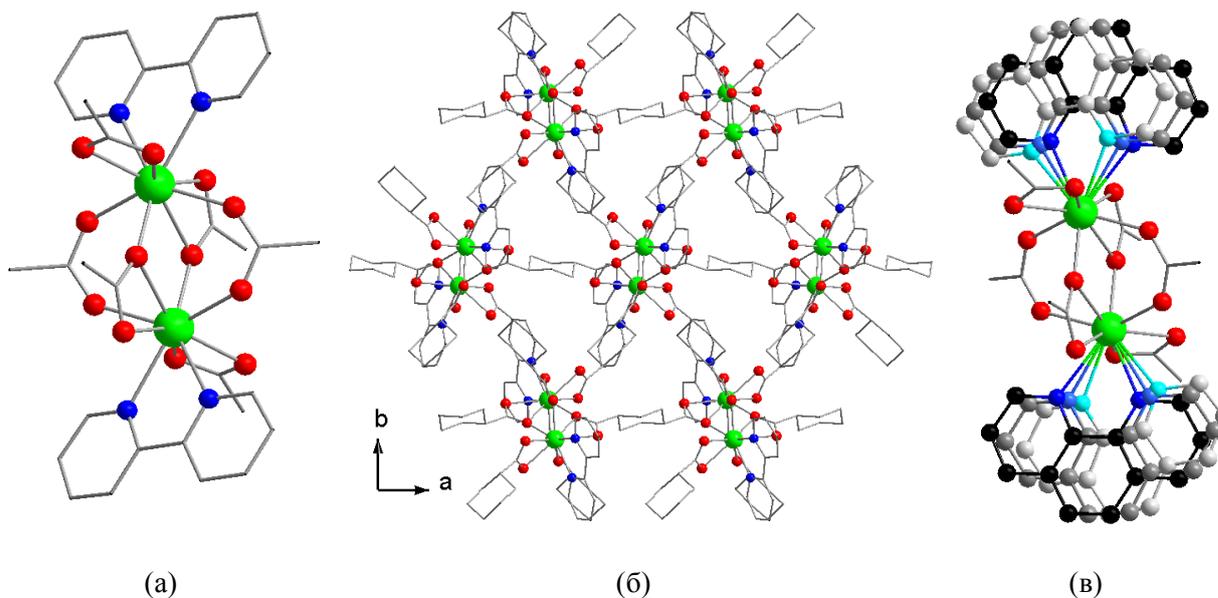


Рис. 42. Биядерные блоки $\{Y_2(\text{bpy})_2(\text{RCOO-}\kappa^2)_2(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1, \kappa^1)_2(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1, \kappa^2)_2\}$ в 12_Y (а) и $\{Y_2(\text{phen})_2(\text{RCOO-}\kappa^2)_2(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1, \kappa^1)_2(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1, \kappa^2)_2\}$ 13_Y (в). Проекция трехмерного каркаса 12_Y вдоль оси c (б). Атомы водорода и гостевые молекулы не показаны.

Соединения серии **13**, содержащие 1,10-фенантролин, получены нагреванием раствора, содержащего соль Ln^{3+} , H_2chdc и phen. Рентгеноструктурный анализ показал изоструктурность соединений 13_{Eu} , 13_{Tb} и 13_Y , поэтому детально их строение будет рассмотрено на одном примере 13_Y , который, в свою очередь, очень похож на структуру 12_Y . Соединения 13_Y и 12_Y имеют близкие параметры элементарной ячейки и состоят из аналогичных биядерных блоков (рис. 42в), связанных в трехмерную решетку с такой же искаженной топологией *psc*. Основное различие связано с различием в молекулярном размере хелатирующих лигандов: в соединении 12_Y π -облака лигандов bpy почти не касаются друг друга и самые короткие межмолекулярные расстояния $\text{C}_{\text{bpy}} \cdots \text{C}_{\text{bpy}}$ составляют 3.673 – 3.695 Å (рис. 43а), в соединении 13_Y π -облака молекул фенантролина частично перекрываются и образуют контакты типа «стэкинг» с некоторым смещением [136] с соответствующими межмолекулярными расстояниями $\text{C}_{\text{phen}} \cdots \text{C}_{\text{phen}}$, лежащими в интервале 3.24 – 3.33 Å (рис. 43б). Молекула фенантролина при этом разупорядочена по трем позициям, и расстояние между взаимодействующими phen, по всей видимости, зависит от наличия/отсутствия рядом гостевой молекулы DMF, заселенность позиции которой также является нецелой.

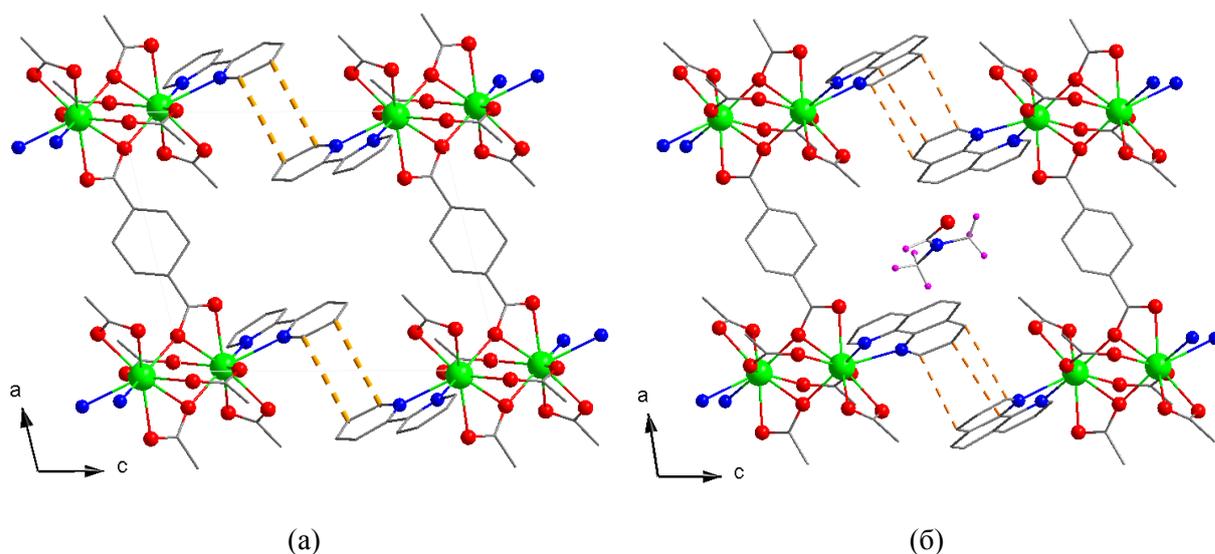


Рис. 43. Межмолекулярные контакты bpy-bpy в **12_Y** (а) или phen-phen в **13_Y** (б). Ближайшие контакты обозначены оранжевыми пунктирными линиями. Показана только одна из возможных позиций phen в **13_Y**. Атомы водорода фрагментов phen и chdc не показаны.

Серию соединений **12**, содержащую координированный 2,2'-бипиридил, не удалось получить в DMF в условиях, аналогичных синтезу соединений **13** на основе 1,10-фенантролина. Также, по данным РФА, не удалось провести даже частичное замещение лиганда phen на bpy, имеющий меньший молекулярный объем, в структуре **13**. Замена 2,2'-бипиридила на 1,10-фенантролин в условиях синтеза **12** (водный раствор) также не приводила к образованию соответствующих аналогов, не содержащих диметилформамид. Из этих данных очевиден вывод, что DMF является темплатом для более крупных пустот в соединениях **13**, однако увеличение их размера закономерно приводит к наблюдаемому РСА разупорядочению лиганда phen. Это разупорядочение сильно влияет на люминесцентные свойства иттриевых соединений, которые обсуждаются в следующем разделе.

Обобщая строение соединений семейств **11** (без дополнительного хелатирующего лиганда), **12** (с bpy) и **13** (с phen), можно увидеть, что несмотря на некоторые различия в способе координации двух из шести карбоксилатных групп вокруг катионов в соединениях **11** и **12/13**, состав (ядерность) вторичных строительных блоков, число и геометрия расположения карбоксилатных групп, связность этих блоков и топология металл-органических каркасов в соединениях **11** и **12/13** идентичны, что подтверждает реализацию идеи, положенной в основу синтеза МОКП из трехкомпонентной системы (Ln^{3+} , chdc^{2-} , bpy/phen). Использование хелатирующих лигандов bpy или phen в сочетании с chdc^{2-} позволяет осуществлять синтез пористых каркасов, обладающей

перспективными люминесцентными характеристиками и другими физико-химическими свойствами, обеспечиваемыми алифатическим остовом мостикового лиганда.

В серии **14** кристаллические структуры методом РСА были установлены для соединений **14_{Eu}**, **14_{Tb}** и **14_Y**. Соединения изоструктурны, поэтому детально их строение будет рассмотрено на одном примере **14_Y**. Оно получено выдерживанием при 110°C раствора, содержащего нитрат иттрия, H₂chdc и phen в DMF, в течение 2 суток. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой *P2₁/n*. В основе соединения **14_Y** лежит биядерный карбоксилатный блок, сходный по виду с блоками, образующими соединения **12_Y** и **13_Y**. Отличие заключается в том, что одно из мест карбоксильной группы (RCOO-κ²) занято в **14_Y** хелатно координированным терминальным нитрат-анионом (ONO₂-κ²). Образующийся блок имеет формулу {Y₂(phen)₂(ONO₂-κ²)₂(μ-RCOO-κ¹,κ¹)₂(μ-RCOO-κ¹,κ²)₂} (рис. 44а) и изображен на рисунке. Замещение COO-групп мостикового дикарбоксилатного лиганда на терминальные нитраты приводит к снижению связности узлов с 6 до 4 и образованию тетрагональных слоёв с топологией *sql* (рис. 44б). Слои в кристаллической структуре **14_Y** имеют АВ-упаковку, и их трехмерная структура в кристалле содержит крупные каналы размером около 7x7 Å². Каналы заполнены гостевыми молекулами DMF, разупорядоченными по двум позициям. Доступный для растворителя объем пустот в каркасе составляет 26%.

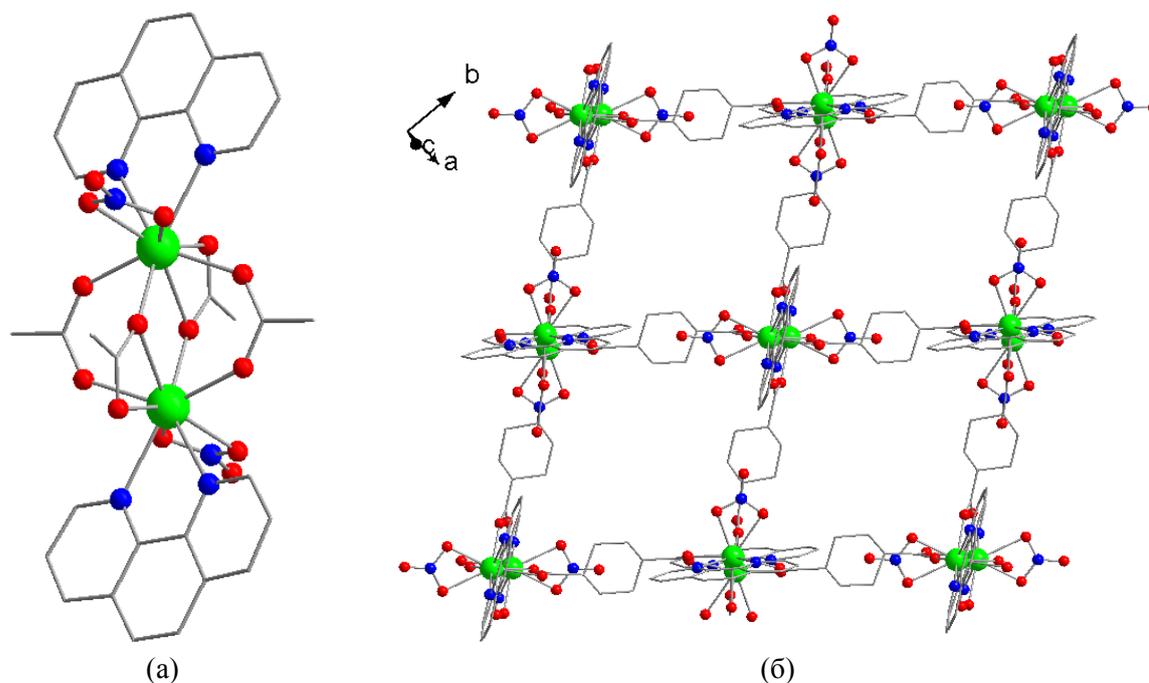


Рис. 44. Биядерный блок {Y₂(phen)₂(ONO₂-κ²)₂(μ-RCOO-κ¹,κ¹)₂(μ-RCOO-κ¹,κ²)₂} в **14_Y** (а). Изображение слоя {-Y₂(phen)₂(NO₃)₂(chdc)₂-}_n в **14_Y** (б). Атомы водорода и гостевые молекулы не показаны.

Соединения **13_{Ln}** и **14_{Ln}** синтезируются из раствора DMF и отличаются лишь заменой соли – источника катиона Ln^{3+} – с хлорида на нитрат. Отсутствие в реакционной смеси нитрат-анионов, которые обладают умеренной координирующей способностью по отношению к лантаноидам, закономерно приводит к координации на их место дополнительных карбоксильных групп, источником которых является мостиковый карбоксилатный лиганд. При сохранении структурного мотива биядерных карбоксилатных блоков в **13_{Ln}** и **14_{Ln}**, увеличение связности этих узлов с 4 до 6 закономерно приводит к увеличению размерности общей координационной решетки с 2D (топология **sql**) до 3D (топология **pcu**). Однако стоит отметить, что замена хлоридов на нитрат не приводит к каким-либо принципиальным изменениям в составе/строении продукта, а также в его выходе и кристалличности при синтезе **12_{Ln}** (из водного раствора). Различие в анион-зависимом поведении от среды-растворителя, по всей видимости, связано с большей координирующей способностью воды, по сравнению с нитрат-анионами, поэтому продукт реакции в водном растворе не зависит от выбора соли – источника Ln^{3+} .

3.1.3. Координационные полимеры odabco с двухзарядными катионами

1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-N,N'-диоксид (odabco) – чрезвычайно редкий для координационной химии лиганд. На момент начала наших исследований в CSD было опубликовано всего лишь 4 структуры координационных полимеров, содержащих мостики odabco [137 – 139], при том, что в двух случаях odabco не являлся исходным реагентом, а образовывался в реакционной смеси, по всей видимости, случайно в результате окисления dabco азотной кислотой *in situ*. Лишь в одной публикации [139] исходный лиганд odabco был получен целенаправленно для синтеза соответствующих МОКП, для которых в дальнейшем исследованы их температурные фазовые переходы и ферроэлектрические свойства.

Несколько больше примеров структур (около 40) было получено для более длинного аналога odabco – N,N'-диоксида 4,4'-бипиридила. Значительный вклад в их исследование внесла группа проф. Мартина Шродера из университета Ноттингема. Наибольший интерес они проявляли к соединениям на основе трехзарядных катионов редкоземельных элементов (скандия и лантаноидов) благодаря образованию координационных каркасов с необычными 7- и 8-связными топологиями, а также широким возможностям анионного обмена в образующихся крупнопористых катионных сетках, что и было ими неоднократно продемонстрировано [140 – 142].

Основное отличие odabco от N,N'-диоксида 4,4-бипиридила, помимо чисто геометрических характеристик (длины и меньшей линейности при мостиковой координации), очевидно, заключается в его алифатической природе. Соответственно, именно с точки зрения оптических свойств своих координационных соединений odabco представляет особый интерес как лиганд, для которого сложно найти химически близкие аналоги. Различные функциональные «роли» циклогександикарбоксилата, такие как создание УФ-прозрачных матриц или пространственное разделение фотоактивных центров, рассматривавшиеся в литературном обзоре, с таким же успехом могут быть распространены и на odabco. Таким образом, получение металл-органических каркасов с жестким (по Пирсону), и относительно подвижным (с точки зрения конформации торсионного угла) мостиковым лигандом odabco представляет не меньший интерес, по сравнению с 1,4-циклогександикарбоксилатными МОКП. Первоочередной интерес для настоящего исследования представляет синтез координационных полимеров с N,N'-диоксидом диазабициклооктана с ионами Zn^{2+} (d^{10}) и Mn^{2+} (d^5), которые не имеют разрешенных d-d переходов с энергиями, соответствующими видимой или ближней УФ-области, что перспективно для фотохимических исследований и превращений молекул, изолированных в порах таких каркасов.

Соединение $[Mn(DMF)_2(odabco)_2](ClO_4)_2 \cdot DMF \cdot H_2O$ (**15**) получено выдерживанием при 80°C раствора, содержащего гексагидрат перхлората марганца, odabco·3H₂O₂ и хлорную кислоту в DMF, в течение 18 часов. По данным РСА, соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой *P*-1. Независимая часть структуры **15** содержит два неэквивалентных атома Mn(II), по две координированные молекулы odabco и DMF, и два перхлорат-аниона. Mn(1) и Mn(2) находятся в сходном октаэдрическом координационном окружении, состоящем из четырех атомов O от четырех мостиковых лигандов odabco и двух атомов O молекул DMF (рис. 45а). Расстояния Mn–O_{odabco} лежат в диапазоне 2.137(3) – 2.144(3) Å. Расстояния Mn–O_{DMF} несколько больше – 2.252(3) Å и 2.239(3) Å. Такие длины связей соответствуют зарядовому состоянию марганца 2+, которое также подтверждается отсутствием окраски у кристаллов и их анионным составом. Мостиковые лиганды odabco соединяют атомы Mn(II) в искаженные тетрагональные полимерные слои с окнами размера около 4×6 Å². Торсионные углы Mn–O_{odabco}–O_{odabco}–Mn равны 167.2° и 116.5°. Полимерные слои в **15** чередуются вдоль кристаллографической оси *c* с образованием двухслойной упаковки (рис. 45б). Кратчайшее межслоевое расстояние

Mn...Mn составляет 13.147 Å. В межслоевом пространстве можно выделить пересекающиеся в двух направлениях каналы размером около 6×7 Å и 9×11 Å². Меньшие каналы заняты перхлорат-анионами, а более крупные – неупорядоченными молекулами DMF и воды, наличие которых подтверждено данными процедуры SQUEEZE. Доступный для растворителя объем, рассчитанный в программе PLATON, составляет 22%. По данным SQUEEZE (102 e⁻ в 366 Å³) соединению **15** в монокристалле можно приписать следующую формулу: [Mn(DMF)₂(odabco)₂](ClO₄)₂·DMF·H₂O. Однако, результаты элементного анализа отфильтрованных образцов согласуются с формулой [Mn(DMF)₂(odabco)₂](ClO₄)₂·H₂O. Легкая потеря гостевых молекул растворителя связана, по всей видимости, с высокой подвижностью слоёв и конформационной лабильностью мостиковых лигандов odabco.

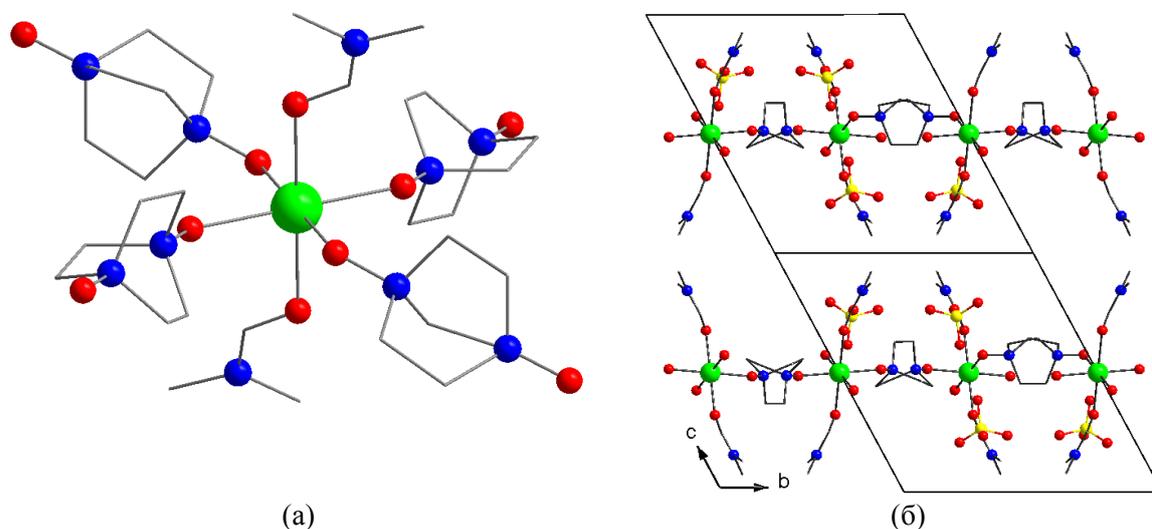


Рис. 45. Фрагмент {Mn(DMF)₂(odabco)₄} в **15** (а). Проекция трехмерной структуры **15** вдоль оси *a*. Атомы водорода и гостевые молекулы не показаны.

Мольное отношение Mn²⁺:ClO₄⁻ в реакционной смеси составляет около 1:4. **15** не образуется при использовании HNO₃ или HCl вместо HClO₄, а также при замене перхлората марганца на хлорид. По всей видимости, перхлорат-анион, являясь частью кристаллической структуры, выполняет роль специфического темплата для образования пористого металл-органического каркаса **15**.

Соединение [Mn(H₂O)₂(HCOO)₂]·odabco (**16_{Mn}**) получено выдерживанием при 80°C раствора, содержащего гексагидрат перхлората марганца(II), odabco·3H₂O₂ и хлорную кислоту в DMF, в течение 3 суток. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой *Pnma*. Независимая часть структуры включает один атом Mn(II), находящийся в октаэдрическом

координационном окружении, состоящем из четырех атомов кислорода от четырех мостиковых карбоксильных групп и двух атомов кислорода аква-лигандов. Расстояния Mn–O(COO) составляют 2.1929(11) и 2.1967(12) Å, Mn–O(H₂O) – 2.1519(15) Å, что соответствует зарядовому состоянию марганца 2+, которое также подтверждается отсутствием окраски у кристаллов и их элементарным составом. Формиат-анионы соединяют ионы Mn(II) в искаженные тетрагональные слои с окнами размером около 3×5 Å². (рис. 46а) Полимерные слои чередуются вдоль оси *b*. Соседние слои являются зеркальными отражениями друг друга. Сходный слоистый мотив характерен для полученных ранее формиатов марганца, не содержащих гостевых молекул. В межслоевом пространстве **16**_{Mn} имеются полости размером около 3×6×6 Å³, ограниченные атомами кислорода молекул воды (рис. 46б). Каждая такая полость содержит гостевую молекулу odabco, связанную водородными связями с координированной водой, соответствующие расстояния O(odabco)⋯O(H₂O) составляют 2.659 и 2.684 Å. Геометрическое соответствие полости и молекулы N,N'-диоксида dabco, а также отсутствие других примеров слоистых формиатов, содержащих гостевые молекулы, позволяют предположить, что молекула odabco является темплатом в синтезе **16**_{Mn}. Элементный анализ его образцов согласуется с формулой [Mn(H₂O)₂(HCOO)₂]_n·odabco, установленной из данных PCA. Отсутствие доступных пустот в соединении подтверждено расчётами в программе PLATON.

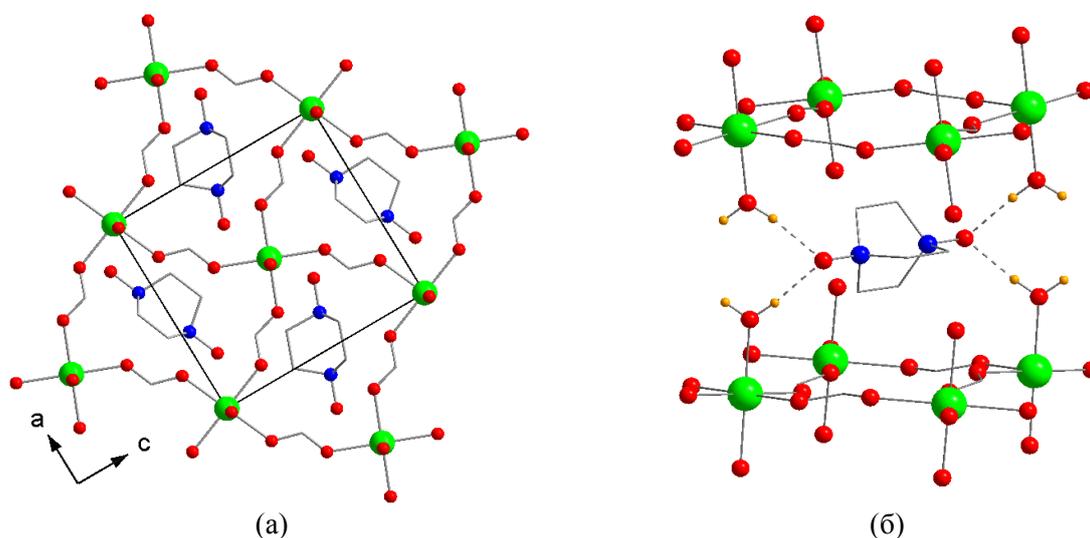


Рис. 46. Слой $\{-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCOO})_2-\}_n$ в **16**_{Mn}, вид вдоль оси *b* (а). Тетрагональная полость в межслоевом пространстве **16**_{Mn} (б). Атомы водорода формиат-анионов и odabco, Пунктиром показаны водородные связи O(odabco)⋯O(H₂O).

Соединение [Mn(odabco)₂(odabco)₃](NO₃)₄ (**17**) получено выдерживанием при 80°C раствора, содержащего гексагидрат перхлората марганца(II), odabco·3H₂O₂ и

азотную кислоту в DMF, в течение 7 суток. **17** кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой Cs . Независимая часть структуры включает три неэквивалентных атома Mn(II), однако все металлоцентры имеют сходное октаэдрическое координационное окружение. Оно состоит из двух атомов O от мостиковых и четырех атомов кислорода от терминальных лигандов odabco (рис. 47а). Расстояния Mn–O находятся в интервале 2.151(5) – 2.246(6) Å. Два мостиковых лиганда odabco соединяют ионы Mn(II) в одномерные цепочки. Торсионные углы Mn–O_{odabco}–O_{odabco}–Mn в цепочках составляют от 169.7° до 177.7°. В межцепочечном пространстве можно выделить каналы (рис. 47б) сечением около 7×7 Å², заполненные нитрат-анионами. Ближайшие межцепочечные контакты O_{odabco}...O_{odabco} лежат в диапазоне 2.362 – 2.441 Å, что подразумевает наличие водородных связей между атомами кислорода. В таком случае половина (два из четырех) терминальных лигандов odabco должна быть протонирована, что и позволяет компенсировать избыточный отрицательный заряд присутствующих в структуре нитрат-анионов. При этом окончательная формула $[\text{Mn}(\text{Hodabco})_2(\text{odabco})_3](\text{NO}_3)_4$ получается электронейтральной. Отсутствие окраски у кристаллов, длины связей Mn–O и межцепочечные расстояния O...O, а также общая электронейтральность формулы в совокупности доказывают зарядовое число 2+ у атома марганца. Система водородных связей объединяет катионные цепочки $\{\text{Mn}(\text{Hodabco})_2(\text{odabco})_3\}^{2+}_\infty$ в дважды взаимоперпендикулярный супрамолекулярный каркас.

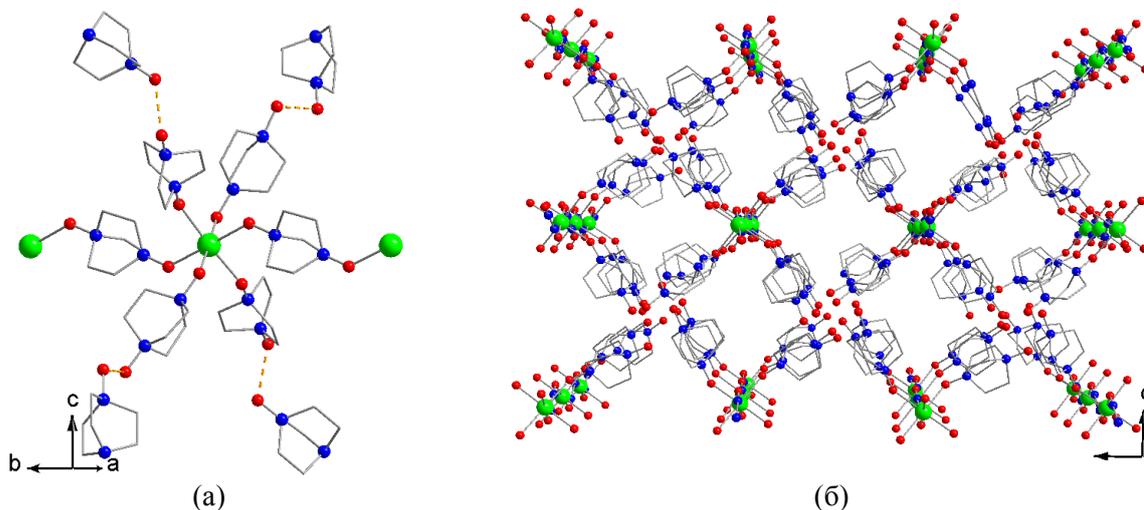


Рис. 47. Фрагмент $\{\text{Mn}(\text{odabco})_4(\mu\text{-odabco})_2\}$, а также его связывание с Mn(II) в цепочке и с соседними цепочками в **17** (а). Водородные связи O(odabco)...O(odabco) показаны пунктиром. Упаковка цепочек в **17** вдоль оси *a* (б). Атомы водорода и нитрат-анионы не показаны.

Замена DMF на NMP в предыдущем синтезе приводит к образованию единичных кристаллов соединения $[\text{Mn}(\text{odabco})_3](\text{NO}_3)_2$ (**18**) после выдерживания при 80°C в течение 10 суток. Оно кристаллизуется в гексагональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}c$. Независимая часть структуры содержит два атома Mn(II), четыре координированные молекулы odabco и четыре нитрат-аниона. Mn(1) и Mn(2) находятся в сходном октаэдрическом координационном окружении, состоящем из шести атомов кислорода от шести мостиковых лигандов odabco. Расстояния Mn–O_{odabco} находятся в узком интервале 2.191(10) – 2.234(10) Å. Это, а также электронейтральность формулы позволяют предполагать, что атомы марганца находятся в зарядовом состоянии 2+. Металлоцентры соединены мостиковыми лигандами в трехмерный металл-органический каркас (рис. 48а). Торсионные углы Mn–O_{odabco}–O_{odabco}–Mn лежат в диапазоне $24.0\text{--}28.9^\circ$. Каркас содержит пустоты размером $6\times 6\times 8 \text{ \AA}^3$, которые, согласно расчету в PLATON, являются изолированными. Пустоты заняты частично разупорядоченными нитрат-анионами (рис. 48б). В структуре каркаса **18** можно выделить сходные с **17** цепочечные мотивы, однако **18** не содержит протонированные молекулы odabco, и все N,N'-диоксидные лиганды являются мостиковыми. Это приводит к «сшиванию» цепочек $\{-\text{Mn}-\text{odabco}-\}_\infty$ в более плотную трехмерную решетку, имеющую примитивную кубическую топологию (*pcu*). Таким образом, не смотря на то, что ни в соединении **17**, ни в соединении **18** сольватные молекулы растворителя не входят в структуру продуктов, природа растворителя кардинальным образом влияет на размерность получаемой полимерной структуры.

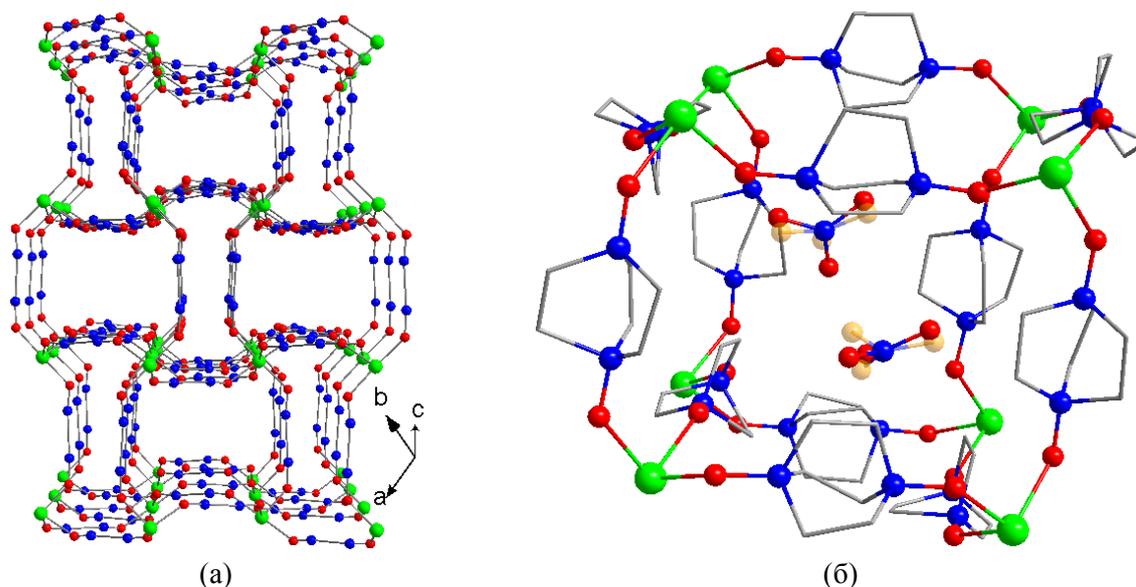


Рис. 48. Каналы в трехмерной структуре **18** (а). Молекулы odabco показаны в упрощенном виде без атомов углерода. Клетка в структуре **18** (б). Вторые позиции нитрат-анионов показаны полупрозрачными. Атомы водорода не показаны.

Анализируя реакционные условия и детали строения соединений **15–18**, можно заключить, что кристаллизация определенного продукта в системах с Mn^{2+} и odabco подвержена влиянию нескольких факторов. В синтезе **15** выявлен темплатный эффект перхлорат-аниона, занимающего подходящие ему по размеру полости катионного каркаса. При уменьшении концентраций реагентов и увеличении времени синтеза гидролиз DMF приводит к образованию формиат-анионов, занимающих часть координационных мест вокруг катиона металла и вытесняющих нейтральный лиганд (odabco) во внешнюю координационную сферу. При этом молекулы odabco занимают позиции между слоями $\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCOO})_2\}_\infty$ в полостях, комплементарных по размеру и химическому окружению. Таким образом, поведение растворителя DMF в сольвотермальных условиях в комбинации с темплатным эффектом молекулы odabco приводят к изменению направления реакции и кристаллизации **16_{Mn}**. В сильноокислой смеси DMF и азотной кислоты образуется соединение **17** с терминальными, частично протонированными лигандами Hodabco^+ , входящими в состав одномерных цепочек, связанных между собой короткими водородными связями. Замена в сходных условиях DMF на более основный NMP приводит к образованию трехмерной структуры **18**, не содержащей терминальных лигандов. Следовательно, варьирование природы растворителя позволяет изменять размерность получаемого координационного полимера. Таким образом, установлено влияние анионного состава среды и природы растворителя на строение продукта. Возможность изменения торсионного угла $\text{Mn}-\text{O}_{\text{odabco}}-\text{O}_{\text{odabco}}-\text{Mn}$ в широком интервале от 0 до 180° (конформационная подвижность линкера) обеспечивает большое структурное разнообразие координационных полимеров и позволяет управлять размерностью и пористостью каркаса. Результаты и выводы данной части исследования, посвященной марганцевым(II) МОКП с odabco, опубликованы в статье [143].

Соединение $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCOO})_2]\cdot\text{odabco}$ (**16_{Zn}**) получено выдерживанием при 70°C раствора, содержащего гексагидрат нитрата цинка и $\text{odabco}\cdot\text{HNO}_3$ в смеси DMF и воды, в течение трех суток. Строение **16_{Zn}** изоструктурно описанному выше **16_{Mn}**, поэтому детальное описание его структуры приводиться не будет. Расстояния $\text{Zn}-\text{O}(\text{COO})$ составляют 2.1321(15) Å и 2.1534(15) Å, расстояния $\text{Zn}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ – 2.0447(17) Å. Расстояния $\text{O}(\text{odabco})\cdots\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, соответствующие водородным связям между гостем и каркасом-хозяином, составляют 2.652 Å и 2.673 Å. Кристаллизация **16_{Zn}** с катионами двухвалентного цинка дополнительно подтверждает заряд 2+, приписываемый катионам марганца в соединении **16_{Mn}**.

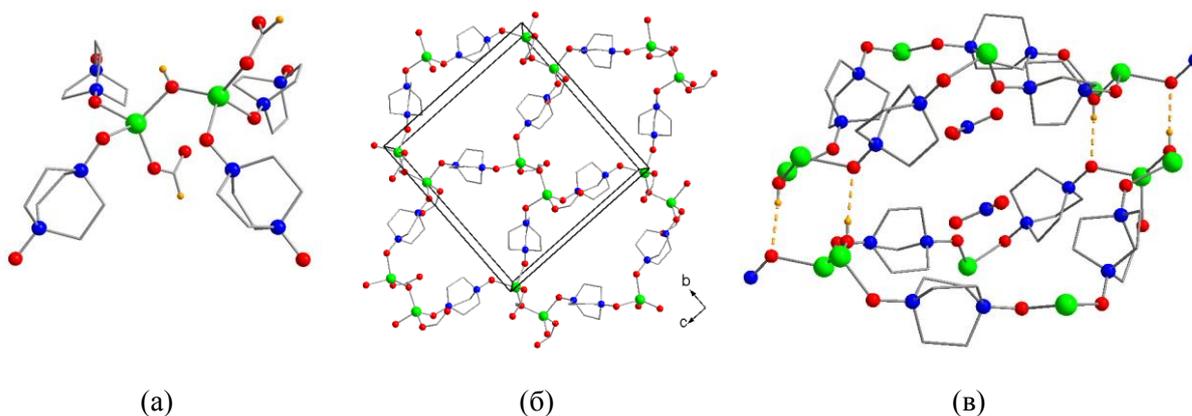


Рис. 49. Биядерный фрагмент $\{Zn_2(OH)(odabco)_4(HCOO)_2\}$ в **19** (а). Слой $\{-Zn_2(OH)(odabco)_4(HCOO)_2\}^+_n$ (б). Гостевые нитрат-анионы не показаны.

Фрагмент канала в межслоевом пространстве (в). Атомы водорода молекул odabco не показаны. Водородные связи $O \cdots H-O$ показаны пунктиром.

Соединение $[Zn_2(\mu-OH)(odabco)_2(HCOO)_2](NO_3)$ (**19**) получено выдерживанием в запаянной ампуле при $120^\circ C$ раствора, содержащего нитрат цинка и $odabco \cdot HNO_3$ в смеси DMF и воды, в течение 24 часов. По данным PCA, **19** кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/n$. Независимая часть структуры содержит два атома Zn(II), два формиат-аниона, две молекулы odabco, одну гидроксогруппу и один нитрат-анион. Оба атома Zn(II) имеют сходное тетраэдрическое окружение, включающее два атома O мостиковых лигандов odabco, один атом кислорода терминально координированного формиат-аниона и один атом O мостиковой OH-группы (рис. 49а). Расстояния $Zn-O(odabco)$ находятся в узком интервале $1.9740(15)–2.0014(14)$ Å, расстояния $Zn-O(COO)$ составляют $1.9497(15)$ и $1.9516(15)$ Å, а расстояния $Zn-(\mu-OH)$ равны $1.9136(15)$ Å и $1.9171(15)$ Å. Ионы Zn(1) и Zn(2) объединяются в биядерный четырехсвязный блок $\{Zn_2(\mu-OH)(O_{odabco})_4(HCOO)_2\}$. Мостиковые лиганды odabco соединяют металлоцентры в искаженные тетрагональные слои (рис. 49б) с апертурой окон около 5×8 Å². Торсионные углы $Zn-O(odabco)-O(odabco)-Zn$ составляют 103.2° и 118.0° . Упаковка слоёв является двуслойной, соседние слои связаны друг с другом через центр инверсии. Между слоями реализуются водородные связи между атомом водорода OH-группы и атомом кислорода odabco, соответствующее расстояние $O(\mu-OH) \cdots O(odabco)$ составляет 2.883 Å. Таким образом, кристаллическая структура **19** является трехмерным супрамолекулярным каркасом. По результатам расчета в PLATON, в ней присутствуют изолированные полости. Суммарный объем пустот в каркасе составляет 8% от объема кристалла. Межслоевые полости представляют собой каналы диаметром около 4×8 Å²,

заняты упорядоченными нитрат-анионами (рис. 49в). В структуре реализуются множественные слабые водородные контакты между нитрат-анионом и алифатическим остовом odabco с минимальным межатомным расстоянием $O(NO_3)\cdots C(odabco)$, равным 3.040 Å, а также между нитрат- и формиат-анионами с расстоянием $O(NO_3)\cdots C(HCOO)$, составляющим 3.095 Å.

Соединение $[Zn(odabco)(OAc)_2]$ (**20**) получено выдерживанием при 80°C раствора, содержащего дигидрат ацетата цинка и $odabco\cdot 3H_2O_2$ в смеси DMF и уксусной кислоты, в течение 48 часов. По данным РСА, **20** кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/c$. Независимая часть структуры содержит два атома Zn(II), два ацетат-аниона и две молекулы odabco. Оба атома Zn(II) имеют сходное окружение, включающее два атома O мостиковых лигандов odabco и два атома O терминально координированных ацетатов (рис. 50а). Расстояния Zn–O(odabco) находятся в интервале 1.948(5) – 2.004(5) Å, расстояния Zn–O(COO) – в интервале от 1.949(6) до 1.990(6) Å. Также имеется удаленный контакт со вторым атомом O ацетат-аниона с расстоянием Zn \cdots O(COO), равным 2.536 Å, 2.796 Å или 2.832 Å, что позволяет считать КЧ цинка(II) равным 4+1, а его геометрию - искаженной в сторону тригональной бипирамиды. Блок $\{Zn(O_{odabco})_2(OAc)_2\}$ является двухсвязным узлом, мостиковые odabco соединяют металлоцентры в одномерные зигзагообразные цепочки (рис. 50б), параллельные оси *a*. Торсионные углы Zn–O(odabco)–O(odabco)–Zn составляют 162.9° и 169.8°. Полимерные цепи укладываются в слои, параллельные плоскости *ac*, которые, в свою очередь, чередуются вдоль оси *b*, образуя двуслойную упаковку. Соседние слои связаны друг с другом через центр инверсии. Между цепочками $\{-Zn(odabco)(OAc)_2-\}_n$ реализуются множественные слабые гидрофобные контакты, минимальные соответствующие расстояния C(CH₃) \cdots C(CH₃), C(CH₃) \cdots C(odabco) и C(odabco) \cdots C(odabco) составляют 3.697 Å, 3.598 Å и 3.690 Å, соответственно. Также наблюдаются очень слабые водородные контакты между мостиковыми лигандами с расстоянием C(odabco) \cdots O(odabco), равным 3.344 Å. Трехмерная структура координационного полимера **20** не содержит пустот.

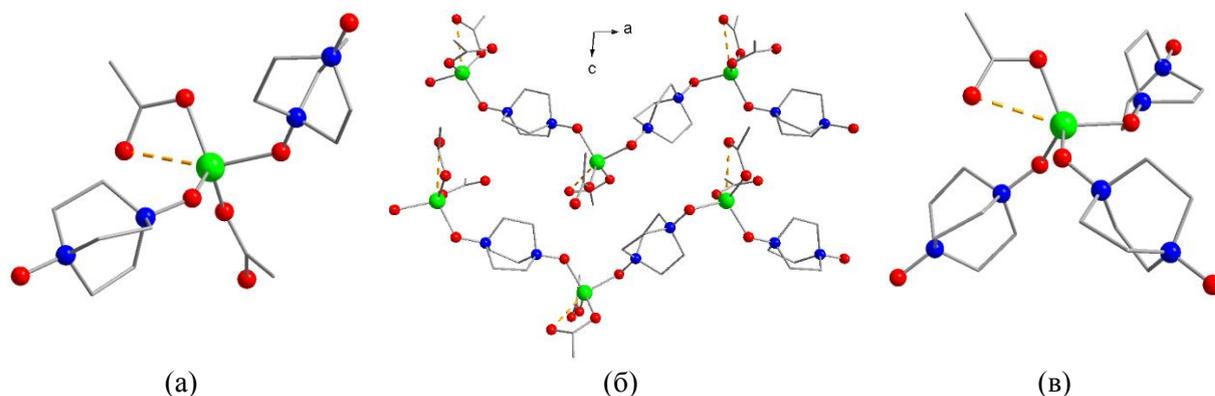


Рис. 49. Фрагменты $\{Zn(odabco)_2(OAc)_2\}$ в **20** (а) и $\{Zn(odabco)_3(OAc)\}$ в **21** (в). Упаковка цепочек $\{-Zn(odabco)(OAc)_2-\}_n$ в трехмерной структуре **20** (б). Показана только одна из возможных позиций разупорядоченного ацетата. Атомы водорода алифатических фрагментов не показаны.

Монокристаллы координационных полимеров **19** и **20** выделены в небольших количествах. Приведенные методики синтеза монокристаллов воспроизводимы, однако их не удалось масштабировать для проведения надежной характеристики продуктов методами рентгенофазового и элементного анализа. Строение и состав соединений **19** и **20** установлены по данным РСА.

Соединение $[Zn_2(odabco)_3(OAc)_2](NO_3)_2$ (**21**) получено выдерживанием при 120°C раствора, содержащего нитрат цинка и $odabco \cdot HNO_3$ в смеси *N,N*-диметилацетамида (DMA) и воды при 120°C в течение 24 часов. По данным РСА, **21** кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой $P2_12_12$. Независимая часть структуры содержит один атом $Zn(II)$, один ацетат-анион, 1.5 молекулы *odabco* и один нитрат-анион. Окружение атома $Zn(II)$ включает три атома кислорода мостиковых молекул *odabco* и один атом O терминально координированного ацетата (рис. 50в). Расстояния $Zn-O(odabco)$ находятся в интервале $1.949(3)–1.989(3)$ Å, расстояние $Zn-O(COO)$ составляет $1.942(3)$ Å. Также имеется более дальний контакт со вторым атомом O ацетат-аниона с расстоянием $Zn \cdots O(COO)$, равным 2.724 Å, что позволяет считать КЧ цинка(II) равным $4+1$, а его геометрию - искаженной в сторону тригональной бипирамиды. Блок $\{Zn(O_{odabco})_3(OAc)\}$ в **21** похож на блок $\{Zn(O_{odabco})_2(OAc)_2\}$ в **21**, отличие заключается в замещении монокоординированного ацетат-аниона на мостиковый *odabco* с сопутствующим увеличением связности узла с 2 до 3. Лиганды *odabco* соединяют металлоцентры в гофрированные слои искаженной гексагональной топологии, параллельные плоскости *ab* (рис. 51а). Торсионные углы $Zn-O(odabco)-O(odabco)-Zn$ составляют 75.1° и 105.8° . В структуре слоя можно

выделить гидрофобные контакты между метильными группами ацетат-анионов с расстояниями $C(CH_3)\cdots C(CH_3)$, составляющими 3.815 \AA , что, по всей видимости, сильно сказывается на прямоугольном искажении сотоподобных «окон». Упаковка гофрированных слоёв вдоль оси c является однослойной и содержит каналы вдоль оси b диаметром около $3 \times 5 \text{ \AA}^2$, заполненные нитрат-анионами (рис. 51б). Для гостевых нитратов наблюдаются множественные водородные контакты с алифатическим остовом odabco и метильной группой ацетат-аниона, минимальные соответствующие расстояния $O(NO_3)\cdots C(odabco)$ и $O(NO_3)\cdots C(CH_3)$ равны 3.022 \AA и 3.221 \AA , соответственно. Несмотря на видимые каналы вдоль оси b , по данным расчета в PLATON, в структуре **21** присутствуют только изолированные полости, занятые нитрат-анионами. Суммарный объем пустот в каркасе составляет 12% от объема кристалла.

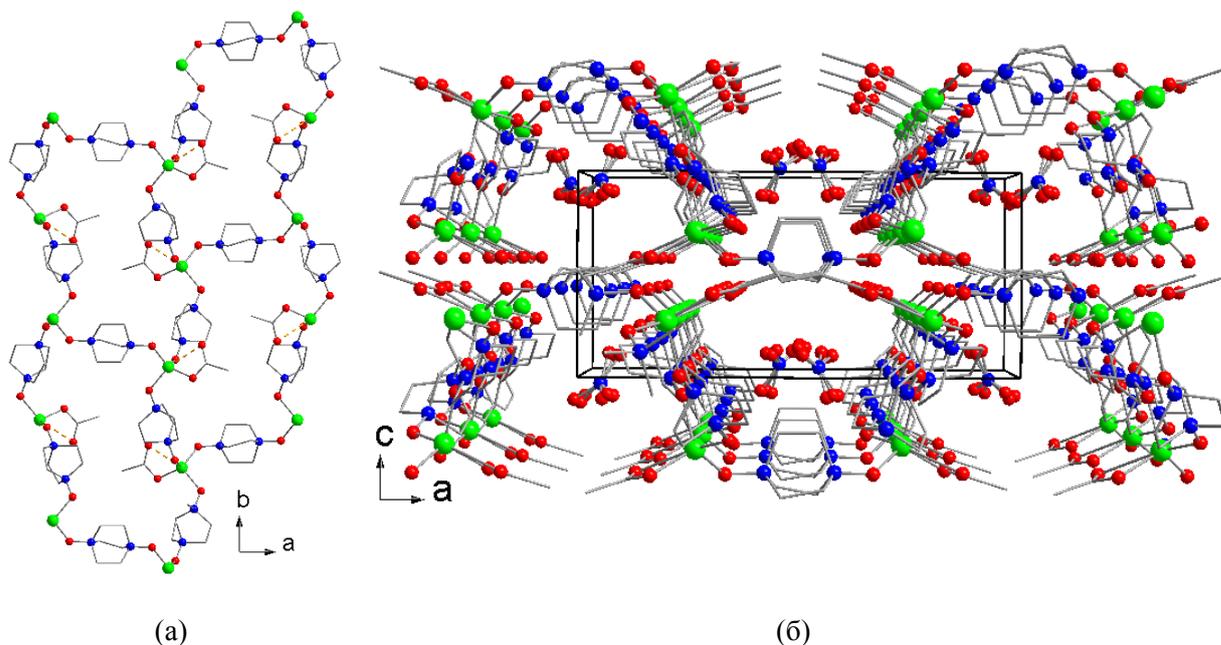


Рис. 51. Слои $\{-Zn_2(odabco)_3(OAc)_2-\}_n$ в **21** (а). Гостевые нитрат-анионы не показаны. Полости в межслоевом пространстве **21** (б). Атомы водорода алифатических фрагментов не показаны.

Анализируя условия синтеза и строение вышеописанных соединений можно сделать ряд заключений. В слоистых координационных полимерах **16** и **19**, содержащих формиатные лиганды, образующиеся в результате гидролиза DMF, сильные водородные связи $O(odabco)\cdots O(H_2O)$ или $O(odabco)\cdots O(OH)$ оказывают определяющее влияние на кристаллическую структуру, приводя к образованию трехмерных супрамолекулярных каркасов. В **16** гостевые молекулы odabco участвуют в формировании системы водородных связей, в то время как в **19** гостевой нитрат-анион,

который является слабо координирующим лигандом, образует лишь слабые контакты с протонами алифатической части каркаса. Координационные полимеры **20** и **21**, включающие ацетатные лиганды, не содержат связей O–H, которые могли бы участвовать в образовании сильных водородных связей. Основным фактором, определяющим их трехмерную упаковку, становятся гидрофобные взаимодействия между метильными группами ацетат-анионов, а также между метильной группой ацетата и алифатическим остовом odabco. По всей видимости, природа присутствующего в системе карбоксилатного аниона (формиат, или более гидрофобный ацетат) влияет на строение продукта не только напрямую, через образование межмолекулярных контактов, но и опосредованно через изменение сродства кристаллизующейся фазы к молекулам воды. Анализ трехмерных упаковок смешаннолигандных МОКП цинка с odabco и монокарбоксилатами позволяет сделать предположение, что наличие/отсутствие гидрофобной метильной группы, а также косвенно связанное с ней присутствие воды или гидроксогруппы в структуре продукта является важным структурнообразующим фактором. На примерах соединений **16_{Zn}** и **19** – **21** показано, что различие между двумя простейшими монокарбоксилатами (формиатом и ацетатом) достаточно для того, чтобы при комбинации с odabco приводить к образованию в близких условиях координационных полимеров с совершенно разными упаковками и составами. Таким образом, карбоксилатные лиганды могут быть использованы как один из «переключателей», задающий своей природой определенные свойства конечного соединения, такие как гидрофобность, пористость, сродство к различным адсорбатам и т.д. Результаты и выводы данной части исследования, посвященной карбоксилатным МОКП цинка(II) с odabco, опубликованы в статье [144].

Соединение $[\text{Zn}_2(\mu\text{-O})(\text{odabco})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NMP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**22**) было получено выдерживанием раствора, содержащего нитрат цинка(II) и odabco·HNO₃ в смеси NMP и воды. Продукт **22** кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой *Pna*2₁. Независимая часть содержит 2 атома цинка, 3 молекулы odabco, 1 атом кислорода, 1 молекулу NMP, 2 разупорядоченных нитрата и две разупорядоченные молекулы воды. Оба атома Zn(II) находятся в сходном тетраэдрическом координационном окружении, состоящем из трех атомов O от трех молекул odabco и одного мостикового атома O (рис. 52a). Длины связей Zn–O(odabco) лежат в интервале 1.941(6) – 1.967(7) Å. Длины связей Zn–O составляют 1.912(6) и 1.912(7) Å. Неэквивалентные атомы Zn1 и Zn2 объединяются в биядерный шестисвязный строительный блок $\{\text{Zn}_2(\mu\text{-O})(\text{O}_{\text{odabco}})_6\}$. Блоки соединены мостиковыми лигандами

odabco в трехмерный каркас (рис. 52б), имеющий примитивную кубическую топологию *psc*. Торсионные углы Zn–O_{odabco}–O_{odabco}–Zn составляют 23.6°, 54.8° и 130.2°. Каркас содержит систему взаимопроникающих каналов, имеющих размеры около 2 × 4 Å² вдоль направлений *a* и *b*, и 3 × 4 Å² вдоль направления *c*. Каналы заполнены разупорядоченными нитрат-анионами и молекулами воды.

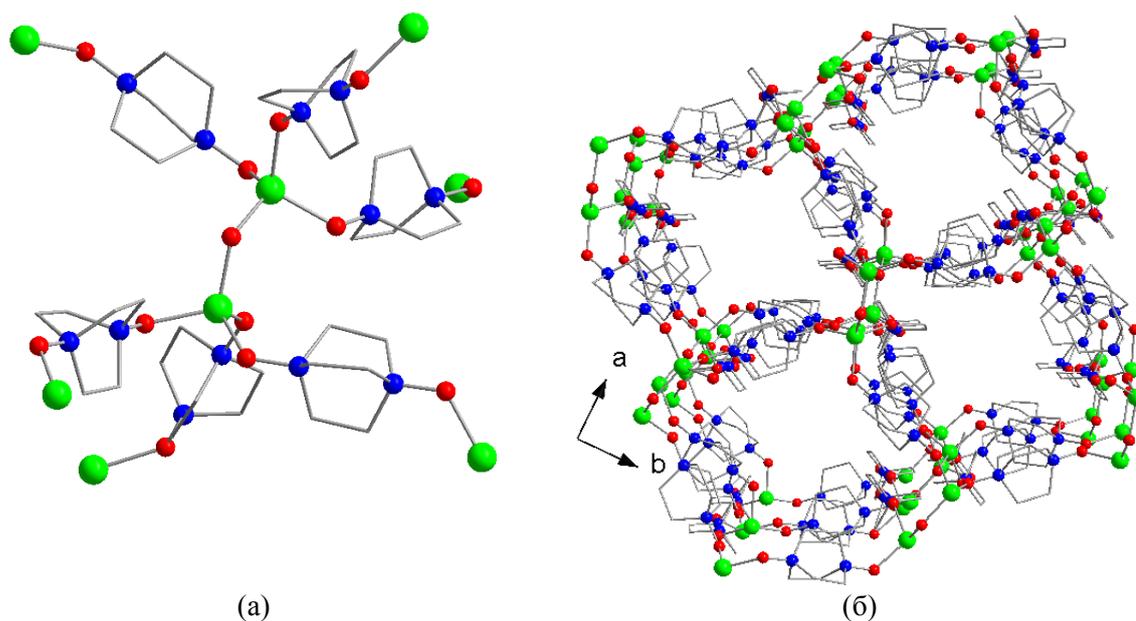


Рис. 52. Фрагмент $\{Zn_2(\mu-O)(odabco)_6\}$ в структуре **22** и его связывание с атомами Zn(II) (а). Проекция трехмерного каркаса вдоль оси *c*. Атомы водорода, гостевые молекулы и нитрат-анионы не показаны.

Условия синтеза соединения **22**, образующегося в смеси амидного растворителя NMP с водой, похожи на условия, в которых образуется полимерная сетка $\{Zn_2(OAc)_2(odabco)_3\}_n^{2n+}$ в соединении **21**, полученного из смеси DMA-вода. Координация к цинку(II) бокового ацетат-иона, который изначально присутствует в реакционной смеси для **21**, а также образуется при гидролизе диметилацетамида, приводит к образованию смешаннолигандного координационного полимера, в котором металлоцентры (узлы) Zn^{2+} имеют связность 3. В среде, основным компонентом которой является N-метилпирролидон, который не способен гидролизироваться с образованием монокарбоксилата, подобного ацетату, образуется каркас $\{Zn_2(\mu-O)(odabco)_3\}_n^{2n+}$, где каждый ион Zn^{2+} имеет связность 4 за счет трех мостиковых молекул odabco и дополнительного мостикового аниона O^{2-} , образующегося в системе в результате депротонирования молекул воды. Таким образом, выявлено определяющее влияние химической природы растворителя на состав и строение координационной решетки кристаллизацию итогового соединения.

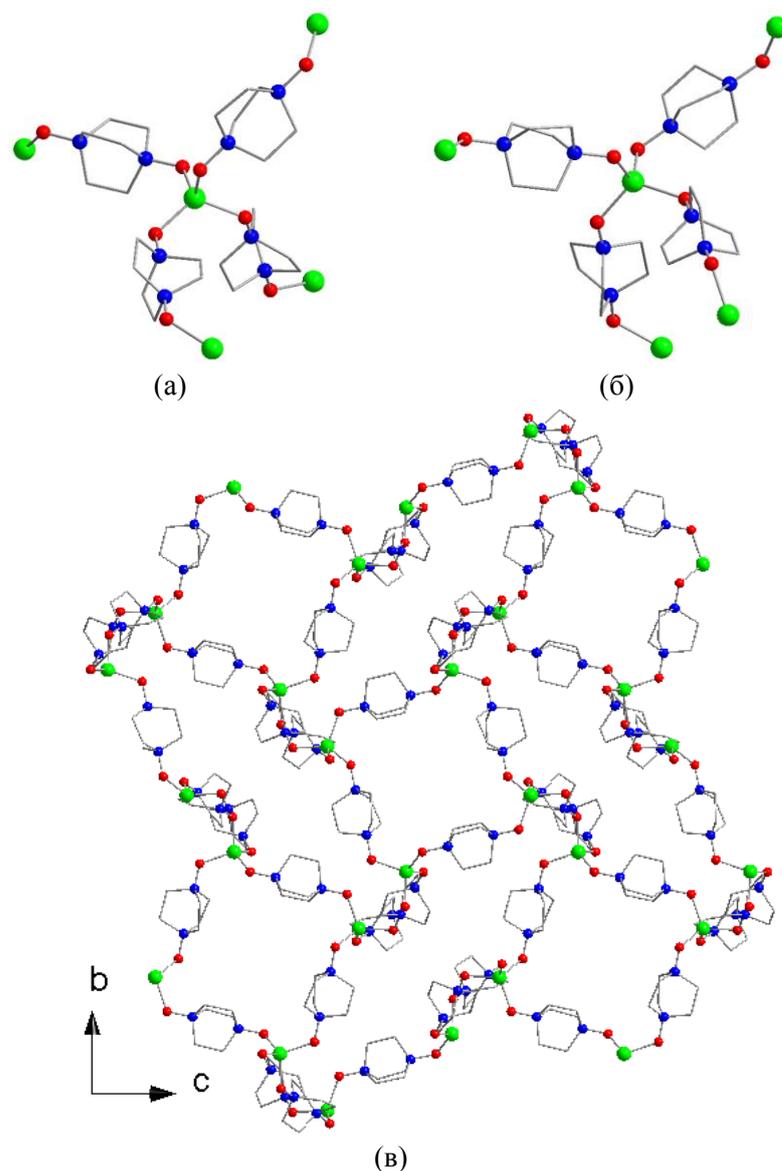


Рис. 53. Окружение двух неэквивалентных атомов цинка в **23**: Zn(1) (а) и Zn(2) (б). Окружение атома цинка в **24** (в). Проекция трехмерного каркаса в **23** вдоль оси *c* (г). Атомы водорода, гостевые молекулы и анионы не показаны.

Проведение синтеза при 80°C в растворе, содержащем гексагидрат нитрата цинка и odabco·3H₂O₂ в DMF, подкисленном хлорной кислотой, в течение 2 суток приводит к образованию соединения [Zn₂(odabco)₄](NO₃)₃(ClO₄)·2DMF (**23**). Оно кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой *P*2₁/*n*. Независимая часть содержит два атома Zn(II), четыре молекулы odabco, три нитрат-аниона, один разупорядоченный перхлорат-ион и две гостевые молекул DMF. Оба атома цинка находятся в сходном тетраэдрическом окружении, состоящем из 4 атомов O от четырех молекул odabco, длины связей Zn–O находятся в интервале 1.936(2)–1.950(2) Å, однако ориентация линкеров относительно Zn(1) и Zn(2) сильно различается

(см. рис. 53а, 53б). Эти тетраэдрические узлы соединены мостиковыми лигандами в трехмерный цеолитоподобный каркас, имеющий топологию ВСТ (рис. 53в). Решетка содержит 4 типа лигандов, значения торсионных углов Zn–O(odabco)–O(odabco)–Zn для которых составляют 47.8°, 53.5°, 115.6° и 134.2°. Пустоты каркаса представляют собой одномерные каналы, заполненные противоионами ClO_4^- и NO_3^- , а также гостевыми молекулами DMF. Каналы соединены между собой боковыми проходами с сечением около $2 \times 2 \text{ \AA}$, которые, по причине малого размера, можно считать закрытыми. Тем не менее, доступный для растворителя объем в каркасе составляет 42%.

При использовании в синтезе смеси DMF с диоксаном при большей концентрации HClO_4 был получен координационный полимер **24**. Он имеет аналогичную **23** топологию ВСТ, но кристаллизуется в тетрагональной сингонии с ПГС $P4nc$ и имеет несколько более «растянутую» решетку, в которой можно выделить уже пересекающиеся в трех направлениях каналы. Пустоты в **24** также заняты противоионами и растворителем, при этом только одна из двух позиций анионов локализована напрямую с заселенностью 0.6 NO_3^- и 0.4 ClO_4^- . Окончательный состав соединения подтвержден процедурой SQUEEZE (PLATON) и данными элементного анализа. Торсионные углы Zn–O(odabco)–O(odabco)–Zn в каркасе **23** принимают значения 45.3° и 120.7°, а общий объем пустот составляет 47%.

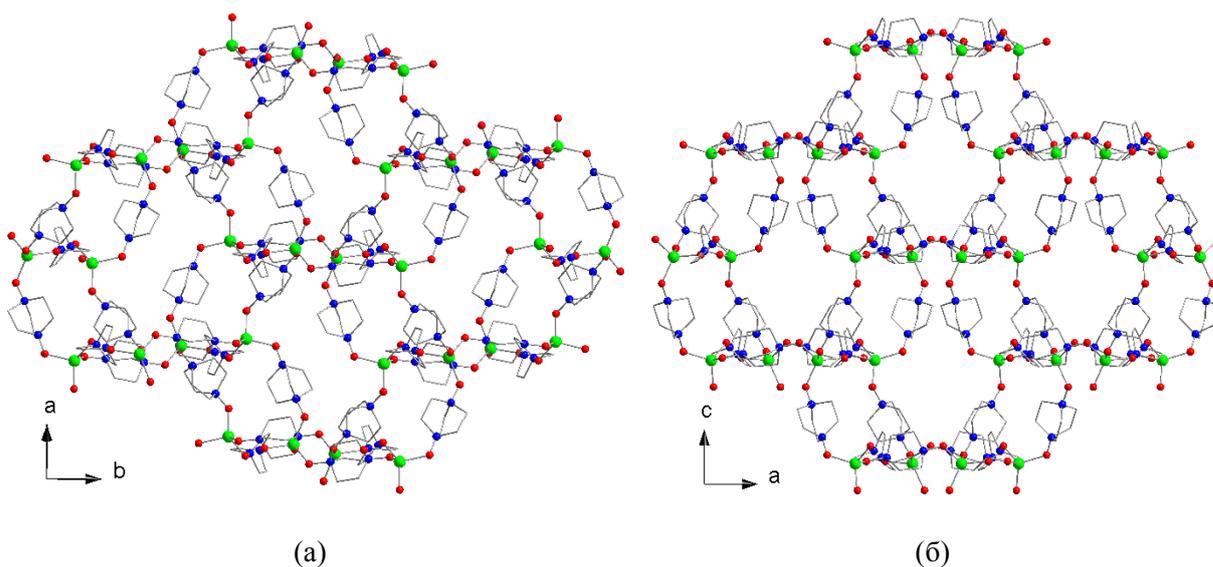


Рис. 54. Проекция трехмерного каркаса вдоль родственных каналов: **23** вдоль кристаллографической оси c (а) и **24** вдоль кристаллографической оси b (б). Атомы водорода, гостевые молекулы и анионы не показаны.

Апертуры между каналами в трехмерной структуре **23**, как показано на рисунке 54а, имеют очень искаженную ромбовидную форму и из-за малого размера через них, по всей видимости, невозможна диффузия каких-либо гостевых частиц. При переходе от моноклинной формы **23** к тетрагональной форме **24** наблюдается «спрямление» этих апертур (рис. 54б) с увеличением размера до $3 \times 4 \text{ \AA}^2$. Вид каркаса вдоль основных (наиболее крупных) каналов при этом практически не меняется. По всей видимости, увеличение доли более крупных гостевых частиц (перхлората в **24**, по сравнению с нитратом в **23**, или же диоксана в **24** по сравнению с DMF в **23**) приводит к образованию более крупных окон и сопутствующему увеличению общего объема пустот в каркасе. Чистое соединение (см. приложение) **24** с более открытой структурой получается лишь при наличии в реакционной системе диоксана, однако, перхлорат ионы тоже играют определенную структурообразующую роль, поскольку даже в чистом DMF при увеличении концентрации хлорной кислоты образуется смесь фаз **23** и **24**, однако, при её дальнейшем увеличении кристаллизуется совсем другой, известный продукт состава $(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$.

Таким образом, получение представительного набора координационных полимеров на основе N,N'-диоксида 1,4-диазабцикло[2.2.2]октана с цинком(II) и марганцем(II) позволило системно проанализировать закономерности их образования. Для Mn(II) в соединениях с odabco характерно КЧ = 6 с октаэдрическим окружением. Ионы Zn(II) в составе образующихся МОКП в большинстве случаев принимают тетраэдрическую геометрию (КЧ = 4). Однако при наличии в координационной сфере Zn(II) ацетат-аниона, склонность к хелатированию у которого по стерическим причинам выражена сильнее, чем у формиата, наблюдается сильное искажение тетраэдрического кислородного окружения в сторону тригональной бипирамиды с КЧ=4+1, при этом понижается связанность узла Zn(II) в металл-органическом каркасе.

Сборка полимерной координационной решетки из металлоцентров с odabco подвержена влиянию различных факторов, среди них наиболее явно выделяется темплатный эффект, а также химическая природа растворителя. Темплатный эффект перхлорат-аниона, заметно более крупного, чем нитрат, наблюдается при образовании полимерной решетки $\{\text{Mn}(\text{DMF})_2(\text{odabco})_2\}_n^{2n+}$ соединения **15**, содержащей в пустотах анионы ClO_4^- , а также при переходе от моноклинной (**23**) к тетрагональной (**24**) форме каркаса $\{\text{Zn}(\text{odabco})_2\}_n^{2n+}$. Это влияние закономерно, поскольку гостевой анион является неотъемлемой частью структуры, а его взаимодействие с положительно заряженным металл-органическим каркасом наиболее сильно. По этим причинам

анион, очевидно, должен оказывать определяющее структурообразующее влияние на формирующийся каркас, потенциальная гибкость которого обеспечивается конформационно подвижным мостиковым лигандом odabco. Кроме того, установлено влияние химической природы растворителя на строение образующегося продукта, которое может проявляться различным образом: (а) через образование карбоксилатных анионов при *in situ* гидролизе DMF или DMA; (б) за счет размерного темплатного эффекта (например, между DMF и диоксаном в синтезах **23** и **24**) и (в) за счет разницы в основности (например, между DMF и NMP в синтезах **17** и **18** или между DMA и NMP в синтезах **21** и **22**). Влияние температуры и времени синтеза на состав и строение кристаллического продукта в рассмотренных системах не очевидно и наблюдается лишь опосредованно через усиление гидролиза амидного растворителя или иона Zn^{2+} .

Нами выявлена определенная корреляция между значениями торсионных углов мостиковых координированных odabco и пористостью трехмерной решетки. Исходя из простых геометрических рассуждений, увеличение торсионного угла odabco должно приводить к увеличению расстояния между металлоцентрами, которые он связывает и, в целом, к увеличению пористости образующейся полимерной решетки. Обобщение структурных данных по полученным нами трехмерным каркасам с odabco действительно позволяет увидеть эту закономерность (см. таблицу 5). Причиной некоторого отклонения при переходе от **23** к **24**, по всей видимости, является образование более крупных и симметричных каналов, происходящее при небольшом уменьшении трех из четырех торсионных углов в изомерном координационном каркасе.

Т а б л и ц а 5

Детали структуры полученных трехмерных каркасов odabco

Соединение	Связность узла	Торсионные углы $M-O_{odabco}-O_{odabco}-M$, °	Средний торсионный угол	Свободный объем, %
18	6	24.0, 26.6, 28.9	26.5	10
22	6	23.6, 54.8, 130.2	69.5	37
23	4	47.8, 53.5, 115.6, 134.2	87.8	42
24	4	45.3, 120.7	83.0	47

Из сравнения строения полученных соединений цинка и марганца можно заключить, что формирование тетраэдрических узлов, стерически менее затрудненных,

чем октаэдрические, может приводить к образованию более пористых кристаллических решеток на их основе. Для тех соединений, металл-органический каркас в которых содержит пустоты, в таблице 5 обобщены также значения их удельного объема пустот. Стоит отметить, что odabco как угловой лиганд с плоским углом около 144° (при значении торсионного угла $M-O_{odabco}-O_{odabco}-M$, равном 0°) можно назвать аналогом кислородного мостика в цеолитах или имидазолатного лиганда (см. рис. 55) в МОКП семейства ZIF (Zeolitic Imidazolate Frameworks). Некоторые полученные нами трехмерные координационные полимеры являются топологическими эквивалентами цеолитов. Тем не менее, осевое вращение координированного odabco, которое выражается в изменении торсионного угла $M-O_{odabco}-O_{odabco}-M$ в разных структурах в интервале от 0° до 180° , позволяет предполагать, что потенциал этого лиганда в структурном многообразии образуемых им координационных полимеров значительно шире, чем для кислородных мостиков в цеолитах, или для наиболее растространенных дикарбоксилатных мостиков в МОКП.

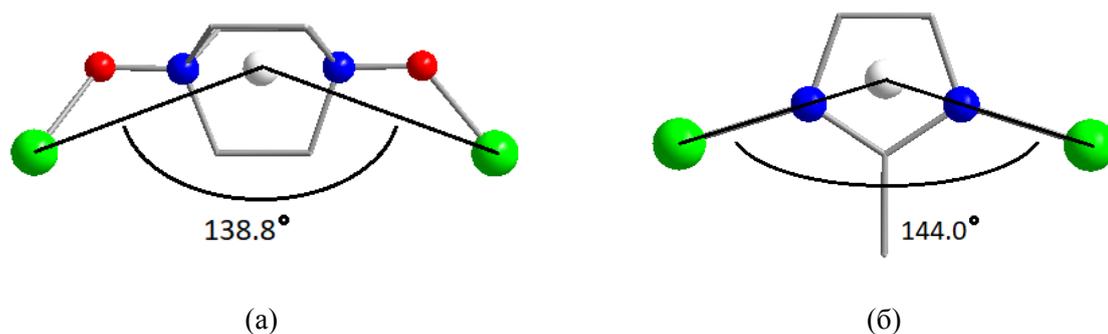


Рис. 55. Сравнение плоских углов М-центроид-М для лиганда odabco в **24** (торсионный угол 45.3°) (а) и для 2-метиимидазолатата в ZIF-8 (б).

3.2. Функциональные свойства полученных соединений

3.2.1. Магнитные свойства соединений с *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатом

Для соединений на основе катионов переходных металлов характерно проявление магнитных свойств, которое определяется зарядовым состоянием этих ионов. Кроме очевидных прикладных аспектов, измерение магнитного момента позволяет определить зарядовое состояние катиона в тех случаях, когда другими методами (химический состав и цвет кристалла, анализ координационной геометрии и межатомных расстояний) сложно сделать однозначный вывод. В рамках настоящей работы была проведена характеристика магнитных свойств соединений $[Co(H_2O)_4(chdc)]$ (**1**), $[Mn_4(H_2O)_3(chdc)_4]$ (**3**) и $[Mn_2(Hchdc)_2(chdc)]$ (**4**).

Зависимости обратной магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента для **1** в интервале температур 80 – 300 К приведены на рисунке 56. Значение $\mu_{\text{эфф}}$ составляет 4.82 μ_B при 300 К и уменьшается до 4.69 μ_B при 80 К. Зависимость $1/\chi$ является линейной в указанном диапазоне температур и подчиняется закону Кюри-Вейсса с параметрами $C = 2.98(0.03) \text{ К см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\theta = -7(2) \text{ К}$. Наблюдаемые значения $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К и постоянной Кюри C выше теоретических чисто спиновых значений для иона Co^{2+} в октаэдрическом окружении 3.87 μ_B и 1.875 $\text{К} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$ соответственно, из-за типичного для этого иона орбитального вклада в магнитную восприимчивость. Спин-орбитальное взаимодействие вызывает уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ с понижением температуры [145]. Отсутствие каких либо сильных обменных взаимодействий между ионами Co^{2+} в структуре **1** в исследованном температурном диапазоне обусловлено достаточной удаленностью этих ионов друг от друга.

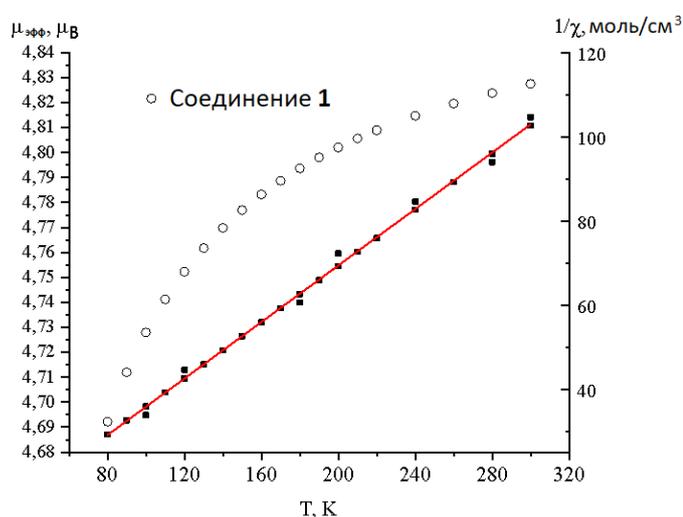


Рис. 56. Температурные зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ (○) и $1/\chi$ (■) для соединения **1**.

Красным изображена теоретическая зависимость.

В соединениях **3** и **4** находится множество близкорасположенных металлоцентров (в **4** кратчайшие расстояния $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ составляют 3.63 Å), которые связаны через мостиковый атом кислорода или мостиковую карбоксильную группу, что может способствовать упорядочению магнитных моментов по различному типу (ферромагнитному, антиферромагнитному, ферримагнитному) за счет обменных взаимодействий. По этой причине детальное исследование магнитных свойств соединений **3** и **4** в широком температурном интервале, вплоть до температуры кипения жидкого гелия, представляет опеределенный интерес.

Магнитные свойства соединений **3** и **4** исследовались в температурном диапазоне 1.77 – 300 К. Температурные зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ и $1/\chi(T)$ представлены на рисунке 57. Значения $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К составляют, соответственно, 9.23 $\mu_{\text{В}}$ для **3** и 7.77 $\mu_{\text{В}}$ для **4**. Оба значения ниже теоретических спиновых составляющих магнитного момента μ_{S} , которые для **3** и **4** равны, соответственно, 11.83 $\mu_{\text{В}}$ и 8.37 $\mu_{\text{В}}$. Снижение эффективного магнитного момента для **3**, по сравнению с μ_{S} , составляет 22%, что демонстрирует наличие сильных антиферромагнитных взаимодействий между парамагнитными металлоцентрами. Такое поведение объяснимо со структурной точки зрения – расстояния Mn...Mn внутри десятиядерных металл-карбоксилатных сот довольно малы и принимают значения от 3.407 до 4.280 Å. Строение слоёв, составленных из этих сот, и содержащих четыре кристаллографически независимых (неэквивалентных) иона Mn^{2+} , допускает реализацию различных путей обменного взаимодействия между металлоцентрами.

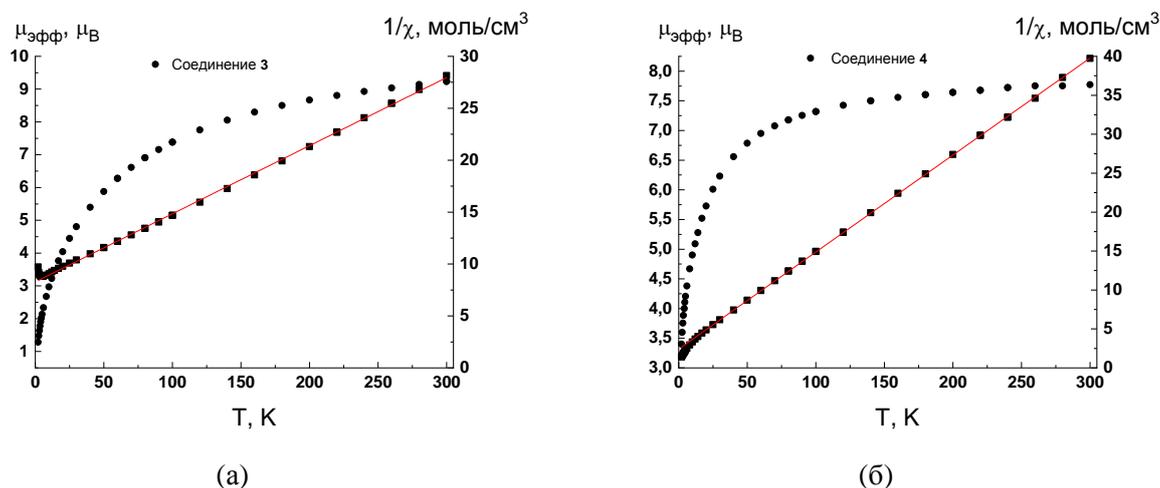


Рис. 57. Температурные зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ (●) и $1/\chi$ (■) для соединений **3** (а) и **4** (б).

Красными линиями изображены теоретические зависимости $1/\chi(T)$.

При понижении температуры наблюдается плавное уменьшение эффективного магнитного момента **3** и **4** до, соответственно, 1.28 $\mu_{\text{В}}$ и 3.4 $\mu_{\text{В}}$ при 1.77 К. Значения констант Кюри и Вейсса, определенные из интервала линейности $1/\chi(T)$ 30–300 К, приведены в таблице 6. Эти данные также показывают наличие антиферромагнитных взаимодействий в обоих соединениях, которые особенно выражены для **3**, имеющего константу Вейсса $\theta = -126$ К.

Установленные значения констант Кюри и Вейсса для соединений 3 и 4

Соединение	$C, K \cdot cm^3/моль$	θ, K
3	15.25	-126
4	8.033	-19.5

Таким образом, магнитное поведение образцов **3** и **4** в целом согласуется с их составом и структурой. Вещества антиферромагнитны на всем исследуемом температурном интервале и каких-либо фазовых переходов, связанных со сменой типа кооперативного магнитного упорядочения обнаружено не было. Вклад лиганда $chdc^{2-}$ с алициклическим остовом, не предполагающим переноса обменных взаимодействий, в итоговые магнитные свойства данных соединений является опосредованным и, главным образом, заключается в его отличительной структурообразующей роли за счет склонности образовывать упаковки с множеством гидрофобных взаимодействий. Результаты работы опубликованы в статье [146].

3.2.2. Спектры диффузного отражения цинковых координационных полимеров с алициклическими лигандами

Одним из фундаментальных свойств, характеризующих алифатические и алициклические молекулы, является их принципиально низкая фотоактивность в видимом и ближнем УФ-диапазоне по причине отсутствия достаточно низкоэнергетических электронных переходов. Особенно резко это отличие заметно между алициклическими и структурно близкими им ароматическими молекулярными фрагментами, сопряженные электронные системы которых являются типичными поглотителями в ближней УФ-области за счет $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов. Низкая ожидаемая фотоактивность соединений с алифатическими лигандами делает перспективным их использование в специфических приложениях, таких как УФ-прозрачные матрицы, где необходима минимальная фотоактивность всех компонентов, или модулируемые люминофоры. Другим центром, обеспечивающим поглощение УФ/видимого света в металлокомплексах, является парамагнитный катион металла, способный к d-d электронным переходам. Соответственно, минимальное поглощение света ожидается для МОКП, построенных на основе алифатических или алициклических лигандов, а также катионов металлов, имеющих конфигурацию d^0 , d^{10} или, с некоторыми оговорками, d^5 , в которых электронные переходы невозможны или сильно затруднены.

В рамках настоящей работы исследовалось оптическое поглощение МОКП на основе цинка(II), благодаря их широкой распространенности среди пористых каркасов и возможности сопоставления свойств с таковыми для структурных аналогов на основе классических ароматических лигандов.

Спектры диффузного отражения (ДО) для пористых карбоксилатов цинка $[\text{Zn}_3(\text{DMF})_{0.5}(\text{ur})(\text{chdc})_3] \cdot \text{DMF}$ (**7**) и $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$ (**8_{акт}**) приведены на рисунке 58а. Для сравнения был также записан спектр ДО для химически сходного терефталатного координационного полимера $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})] \cdot 4\text{DMF}$ (**ZBD**). На спектре **ZBD** наблюдается небольшое плечо при $\lambda \approx 350$ нм и интенсивный край поглощения для $\lambda < 300$ нм, относительная интенсивность которого в величинах функции Кубелки-Мунка составляет около 12. Аналогичные элементы наблюдаются и на спектре **7**, однако если в области 320 – 370 нм его поглощение ниже, чем у **ZBD**, примерно в два раза, то в коротковолновой области $\lambda < 300$ нм это отличие достигает одного порядка. Более длинноволновая область, отсутствующая на спектре **7**, хорошо соответствует положениям пика в спектрах возбуждения цинк-терефталатных координационных полимеров и относится к π - π^* -переходу в ароматическом кольце [147]. Для соединения **8_{акт}**, изоретикулярного терефталату, оптическое поглощение ниже еще в несколько раз на всем исследованном диапазоне. Данные спектры и их обсуждение опубликованы в статьях [148, 149].

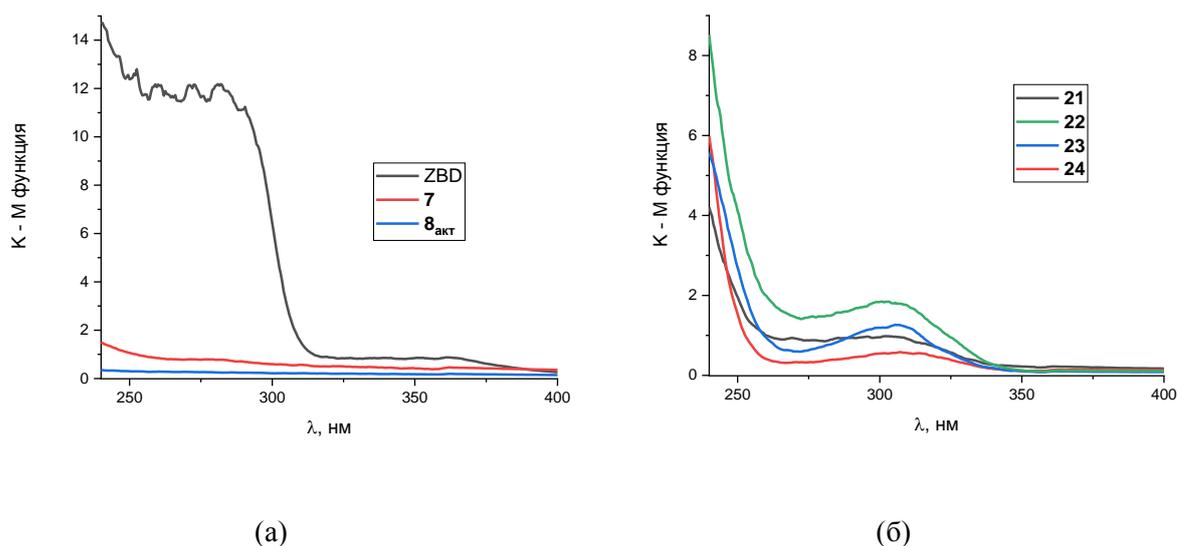


Рис. 58. Спектры диффузного отражения для *транс*-1,4циклогександикарбоксилатов цинка **7** и **8_{акт}** в сравнении с **ZBD** (а). Спектры диффузного отражения для координационных полимеров цинка с odabco **21 – 24** (б).

Спектры ДО для соединений $[\text{Zn}_2(\text{odabco})_3(\text{OAc})_2](\text{NO}_3)_2$ (**21**), $[\text{Zn}_2(\text{O})(\text{odabco})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NMP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**22**), $[\text{Zn}_2(\text{odabco})_4](\text{NO}_3)_3(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{DMF}$ (**23**) и $[\text{Zn}(\text{odabco})_2](\text{NO}_3)_{0.9}(\text{ClO}_4)_{1.1} \cdot 0.4\text{dox}$ (**24**), содержащих мостиковый лиганд odabco, приведены на рисунке 58б. Для всех четырех соединений наблюдается широкий пик/плечо в области 300 – 310 нм и полная прозрачность для ультрафиолетового излучения при $\lambda > 340$ нм. Рост интенсивности поглощения в более жесткой области $\lambda < 260$ нм, по всей видимости, связан с поглощением нитрат- и перхлорат-анионов, в то время, как катионная координационная решетка ведет себя как матрица, прозрачная для УФ-излучения в области вплоть до $\lambda \geq 340$ нм. Сопоставление спектров диффузного отражения соединений **21** – **24** со спектрами МОКП на основе *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатов **7** и **8_{акт}** показывает, что оптическое поглощение координационных полимеров с odabco, которое ранее не исследовалось, также очень мало и на порядок ниже поглощения **ZBD** на основе ароматической терефталевой кислоты. Таким образом, в результате выполненных работ было установлено, что использование лигандов типа chdc^{2-} или odabco является эффективным способом синтеза металл-органических координационных полимеров, прозрачных для видимого и ближнего УФ-излучения. Данный вывод, хотя и ожидаемый из общих естественнонаучных соображений, заслуживает внимания, поскольку соответствующая работа была проведена впервые, а основанные на соответствующих результатах публикации являются удобным местом отсылки при подготовке и планировании будущих работ в области алифатических МОКП.

3.2.3. Люминесцентные свойства соединений **12_{Ln}** и **13_{Ln}**

Влияние карбоксилатных лигандов с алифатическим и алициклическим остовом на люминесценцию координационных полимеров является предметом открытых дискуссий. Низкое поглощение электромагнитного излучения в области вплоть до жесткого ультрафиолета, обсуждавшееся в предыдущем разделе, а также слабая собственная люминесценция карбоксилатной группы, детально обсуждавшаяся в обзоре литературы, приводят к тому, что влияние алифатики сводится к структурообразующим факторам, в частности, гидрофобным взаимодействиям, и пространственному разделению центров эмиссии. В этой связи алифатические или алициклические мостиковые лиганды перспективны для создания люминесцентных МОКП материалов, люминесценция которых обеспечивается фотоактивными центрами неорганической природы. Алифатический остов в данном случае будет играть роль

матрицы, задающей кристаллическую структуру, пористость, стабильность и другие характеристики полимерного координационного соединения, обеспечивающие подходящие функциональные свойства в конкретных применениях. В качестве источников эмиссии перспективно использование ионов лантаноидов, люминесцентные свойства которых, как известно, обеспечиваются внутренними электронными переходами и поэтому цвет их флуоресценции слабо зависит от окружения металлоцентра. При этом интенсивность люминесценции катиона лантаноида сильно зависит от его лигандного окружения, а также от типичных факторов, обеспечивающих безызлучательное рассеяние энергии за счет собственных колебаний, например, молекул воды. Таким образом, комбинирование флуоресцентного лантаноида с донорными молекулами-сенсбилизаторами («антеннами») и гидрофобными алифатическими дикарбоксилатами, не обладающими собственной фотоактивностью, является перспективным подходом для получения высоколюминесцентных полифункциональных материалов с заданными свойствами. Данная стратегия была успешно реализована нами с использованием катионов лантаноидов Ln^{3+} , 2,2'-бипиридила (bpy) или 1,10-фенантролина (phen) – N-донорных лигандов, являющихся типичными «антеннами», повышающими яркость эмиссии, а также *транс*-1,4-дикарбоновой кислоты, обеспечивающей связывание люминесцентных блоков Ln-(bpy/phen) в регулярные решетки.

Спектры твердотельной люминесценции чистых соединений $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{chdc})_3] \cdot 0.5\text{DMF}$ (**12_{Ln}**) и $[\text{Ln}(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{chdc})] \cdot \text{DMF}$ (**13_{Ln}**) приведены на рисунке 59. Соединения с $\text{Ln} = \text{Y}(\text{III})$ демонстрируют широкую полосу эмиссии, характерную для комплексов d^0 -катионов с лиганд-центрированной люминесценцией $\pi^* \rightarrow \pi$. Максимумы спектров располагаются при $\lambda_{\text{max}} = 363$ нм ($\lambda_{\text{ex}} = 320$ нм) для **12_Y** и $\lambda_{\text{max}} = 373$ нм ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм) для **13_Y**, что соответствует синей области цвета. Квантовый выход люминесценции **12_Y** составляет 63%, что встречается довольно редко для соединений с катионами переходных металлов и объясняется, по всей видимости, жесткой фиксацией фотоактивного лиганда bpy в непористой трехмерной координационной сетке. Для соединения **13_Y** квантовый выход принимает более характерное по порядку величины для таких случаев значение 2.3%. Кардинальное (~ в 25 раз) ослабление люминесценции в соединении **13_Y**, по сравнению с практически изоструктурным **12_Y**, содержащем родственные фотоактивные лиганды-«антенны», скорее всего объясняется разупорядоченностью phen (см. описание структур **13_{Ln}**), приводящей к доминированию безызлучательной релаксации фотовозбужденного

состояния за счет собственных колебаний хелатирующего лиганда. Это предположение подтверждается формой спектра **13_Y**, явно содержащего несколько колебательных мод, разница по энергии между которыми составляет около 1350 см^{-1} и соответствует собственным колебаниям молекулы фенантролина [150 – 153].

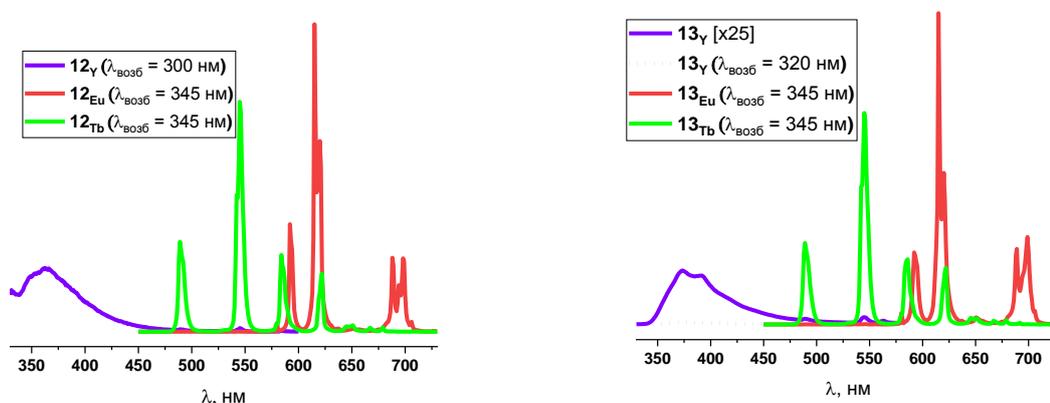


Рис. 59. Спектры твердотельной люминесценции соединений **12_{Ln}** (слева) и **13_{Ln}** (справа), нормированные на квантовый выход. Сплошной линией показан спектр люминесценции соединения **13_Y**, увеличенный в 25 раз.

На спектрах люминесценции соединений с Eu(III) и Tb(III) при $\lambda_{ex} = 345\text{ нм}$ наблюдаются серии характерных узких полос в красной (для Eu^{3+}) и зеленой (для Tb^{3+}) областях спектра, соответственно. На спектрах **12_{Eu}** и **13_{Eu}** присутствуют полосы при 580 нм, 592 нм, 615 нм, 650 нм и 698 нм, которые соответствуют серии переходов $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) в катионе Eu^{3+} . Соотношения относительных интенсивностей пиков для переходов $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 : ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ достаточно велики и составляют 3.68 для **12_{Eu}** и 3.44 для **13_{Eu}**, что указывает на низкую симметрию окружения катиона, в полном соответствии с данными РСА. Проявление полосы перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ при 580 нм также указывает на низкую локальную симметрию координационного окружения Eu^{3+} . Спектры люминесценции соединений **12_{Tb}** и **13_{Tb}** также подобны друг другу и содержат характерные полосы испускания при 489 нм, 545 нм, 585 нм и 622 нм, которые соответствуют переходам $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) в катионе Tb^{3+} . Квантовые выходы люминесценции для европиевых и тербиевых соединений принимают значения от 46% до 59% (см. таблицу 7), что показывает весьма высокую эффективность поглощения лиганда-«антенны», а также последующего переноса энергии на излучающий катион Ln^{3+} . В отличие от соединения **13_Y**, разупорядочение фенантролина не оказывает какого-либо значимого влияния на падение яркости и квантового выхода

люминесценции в 13_{Eu} и 13_{Tb} , что можно объяснить высокой скоростью и эффективностью переноса энергии от «антенны» к катиону лантаноида за достаточно короткое время, когда безизлучательная релаксация за счет собственных колебаний лиганда phen не успевает произойти.

Т а б л и ц а 7

Квантовые выходы твердотельной люминесценции соединений 12_{Ln} и 13_{Ln}

	12_Y	12_{Eu}	12_{Tb}
QY, %	63	46	59
	13_Y	13_{Eu}	13_{Tb}
QY, %	2.3	55	49

Для установления вклада непосредственно *транс*-1,4-циклогександикарбоксилата в столь сильную люминесценцию был проведен анализ литературных данных по координационным полимерам, построенным на основе аналогичных биядерных карбоксилатных блоков Eu(III) и Tb(III), но содержащих простейшие ароматические дикарбоксилаты в качестве мостиков. В статье [154] описываются гидротермальный синтез и строение координационного полимера состава $[Eu_2(H_2O)_2(phen)_2(bdc)_3]$, имеющего аналогичную структурам 12_{Eu} и 13_{Eu} примитивную кубическую топологию *psi*. Как видно из состава, важное отличие $[Eu_2(H_2O)_2(phen)_2(bdc)_3]$ заключается в присутствии непосредственно координированной к Eu^{3+} молекулы воды, которая отсутствует для соединений 12_{Eu} и 13_{Eu} , несмотря на то, что последние получены кристаллизацией из водных растворов. Таким образом, замена мостикового лиганда bdc^{2-} на $chdc^{2-}$ в сходных условиях не приводит к изменению топологии трехмерной сетки, однако опосредованно влияет на состав образующегося продукта, по всей видимости, за счет более высокой гидрофобности циклогексанового кольца, по сравнению с бензольным. Хотя об исследовании люминесценции $[Eu_2(H_2O)_2(phen)_2(bdc)_3]$ в публикации не сообщалось, можно предположить, что она не будет высокой, поскольку вода является широко известным тушителем люминесценции за счет за счет сильного рассеяния энергии возбужденного состояния на счет колебаний связей O–H. В качестве другого интересного примера рассмотрим соединения $[Ln_2(phen)_2(m-bdc)_3] \cdot Me_2NH$ ($Ln^{3+} = Eu^{3+}$ и Tb^{3+}), полученные в работе [155]. Они образованы на основе изофталата, не являющегося линейным мостиком, но близкого по химической природе к терефталату.

Оба литературных примера имеют топологию *psc* и, в отличие от обсуждавшегося выше терефталата, не содержат координированной воды и проявляют высокие квантовые выходы люминесценции порядка 86%. Сравнение с квантовыми выходами для **12_{Eu}**, **12_{Tb}**, **13_{Eu}** и **13_{Tb}**, лежащими в интервале 45 – 60 %, позволяет предположить, что изофталат, за счет наличия поглощающей π -системы, также играет роль антенны и поэтому усиливает суммарный перенос энергии на катион Ln^{3+} , по сравнению с chdc^{2-} , и поэтому увеличивает эффективность люминесценции. С другой стороны, причиной высокой эффективности люминесценции в $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{m-bdc})_3]\cdot\text{Me}_2\text{NH}$ может быть угловая геометрия изофталатного лиганда, которая существенно изменяет ориентацию фотоактивных блоков друг относительно друга и приводит к их сближению. Обобщая эти данные с материалами, рассмотренными в литературном обзоре, можно заключить, что влияние *транс*-1,4-циклогександикарбоксилата на люминесцентные свойства является сложным и неоднозначным. Пример серии соединений **12** и **13** показывает, что chdc -линкер позволяет проводить успешный дизайн координационных полимеров, которые, помимо сильной люминесценции, могут обладать и другими уникальными свойствами, обеспечиваемыми наличием алифатического остова.

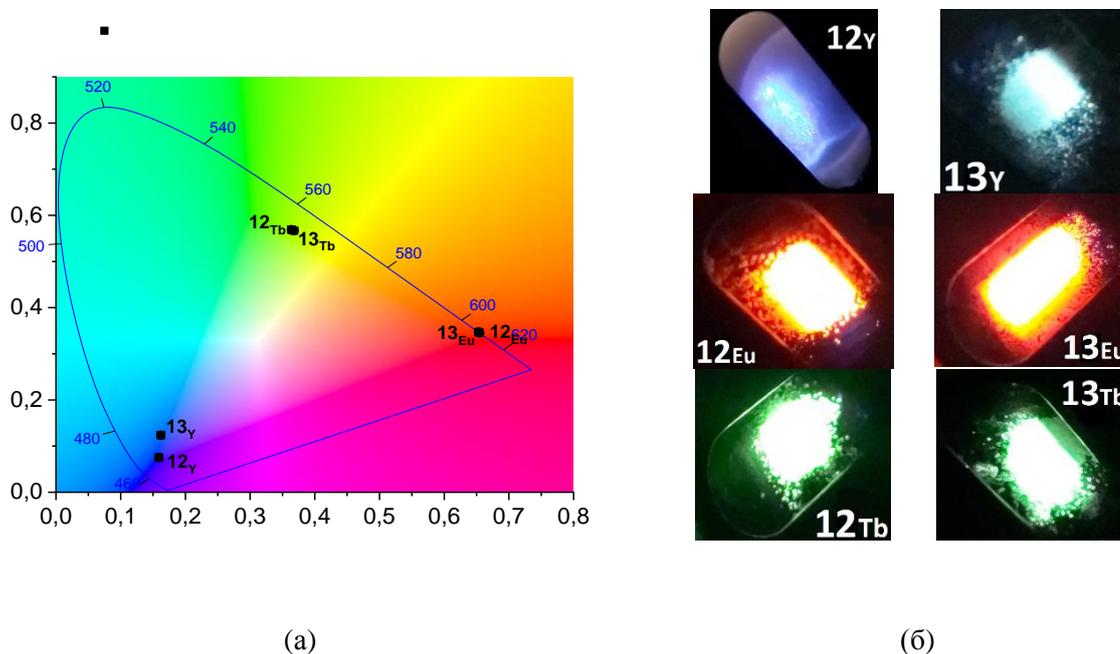


Рис. 60. Диаграммы цветности CIE 1931 для соединений **12_{Ln}** и **13_{Ln}** (а). Фотографии образцов (б).

Получение в нашей работе серии изоструктурных соединений $\mathbf{12}_{Ln}$, интенсивно люминесцирующих в синей, зеленой и красной областях спектра в зависимости от иона Ln^{3+} (см. рис. 60), позволило проводить эксперименты по смешению цветов путём получения гетерометаллических соединений на основе Y(III), Eu(III) и Tb(III) по принципу твердых растворов. Поскольку соединения построены на основе биядерных карбоксилатных блоков, в смешаннометаллических образцах различные ионы Ln^{3+} при их случайном расположении могут находиться в близком контакте внутри биядерного блока, что может вызывать частичное тушение полос их эмиссии за счет взаимного влияния катионов друг на друга. Для установления этого влияния были синтезированы три биметаллических образца, в которых мольные соотношения Y : Eu, Y : Tb и Eu : Tb, соответственно, составляют около 1 : 1. Как видно из цветовой диаграммы (рис. 61), при $\lambda_{возб} = 320$ нм цвет эмиссии иттрийсодержащих образцов $\mathbf{12}_{Y,Eu}$ и $\mathbf{12}_{Y,Tb}$ близок к эмиссии чистых европиевого и тербиевого соединений, что указывает на то, что внутрилигандный переход $b_{ru}^* \rightarrow b_{ru}$ при наличии катиона-акцептора (Eu^{3+} или Tb^{3+}) является малозначимым. Кроме того, красный цвет люминесценции образца $\mathbf{12}_{Eu,Tb}$ демонстрирует, что передача энергии с фотовозбужденного b_{ru}^* на Eu^{3+} идет значительно активнее, чем на Tb^{3+} . Наблюдаемый в наших экспериментах относительный вклад в цветность $Eu^{3+} > Tb^{3+} \gg Y^{3+}$ согласуется с литературными данными, из которых известно, что Eu^{3+} является наиболее сильным акцептором энергии среди катионов лантаноидов, Tb^{3+} – вторым по силе, а для Y^{3+} , не имеющего частично заполненного f-подуровня, такая эмиссия невозможна в принципе. Аналогичную тенденцию можно наблюдать и при $\lambda_{возб} = 340$ нм, хотя наблюдается заметное усиление компонента интралигандного электронного перехода, соответствующего испусканию в синей области. В частности, в спектре люминесценции для $\mathbf{12}_{Y,Eu}$ при $\lambda_{возб} = 340$ нм полосы синей и зеленой области не перекрываются, что позволило провести независимый расчет квантовых выходов, которые составили $QY_{син} = 17\%$ и $QY_{зелен} = 19\%$, соответственно. Практически равные значения квантовых выходов указывают на то, что внутрилигандная релаксация и передача энергии с антенны на Tb^{3+} при возбуждении излучением с длиной волны 340 нм уже являются сравнимыми по интенсивностям процессами.

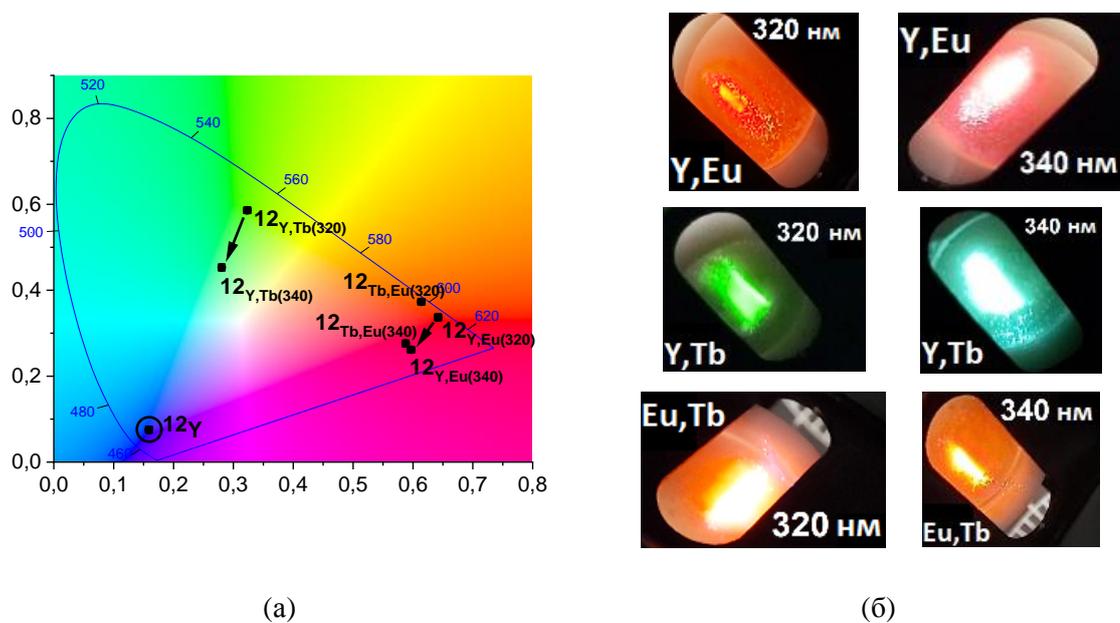


Рис. 61. Цветовая диаграмма CIE 1931 для биметаллических соединений $12_{Y,Eu}$, $12_{Y,Tb}$ и $12_{Eu,Tb}$ (а) и фотографии образцов (б) при возбуждении 320 нм и 340 нм.

На основании установленной для биметаллических образцов относительной цветовой активности $Eu^{3+} > Tb^{3+} \gg Y^{3+}$ был получен триметаллический образец $[Y_{1.68}Eu_{0.08}Tb_{0.24}(bpy)_2(chdc)_3]$ ($12_{Y,Eu,Tb}$) при стартовом соотношении $Y^{3+} : Tb^{3+} : Eu^{3+}$ в реакционной смеси около 80 : 15 : 5. Желтый цвет его люминесценции при $\lambda_{возб} = 320$ нм демонстрирует параллельную эмиссию Eu^{3+} и Tb^{3+} со сравнимыми вкладами и практически отсутствующее интралигандное испускание. Повышение длины волны возбуждения приводит, как и в случае биметаллических образцов, к постепенному возрастанию вклада синей полосы и при $\lambda_{возб} = 360$ нм наблюдается практически идеальный белый цвет эмиссии (рис. 62а, 62б). Квантовый выход люминесценции при возрастании длины волны возбуждения снижается соответственно повышению вклада синей эмиссии лиганда bpy от 73% при 320 нм до 20% при 360 нм (рис. 62в). Следует особо подчеркнуть, что по литературным данным значение $QY = 20\%$ для люминесцентных источников белого света является сравнительно высоким. Таким образом, высокие квантовые выходы для индивидуальных и смешанных соединений серии 12_{Ln} , относительно высокая термическая стабильность и устойчивость к парам воды (см. приложение), а также возможность задавать их цвет путем рационального изменения соотношения металлов в изоструктурной фазе, демонстрируют высокую перспективность МОКП 12_{Ln} как эффективной платформы для WLED (светодиодов белого света).

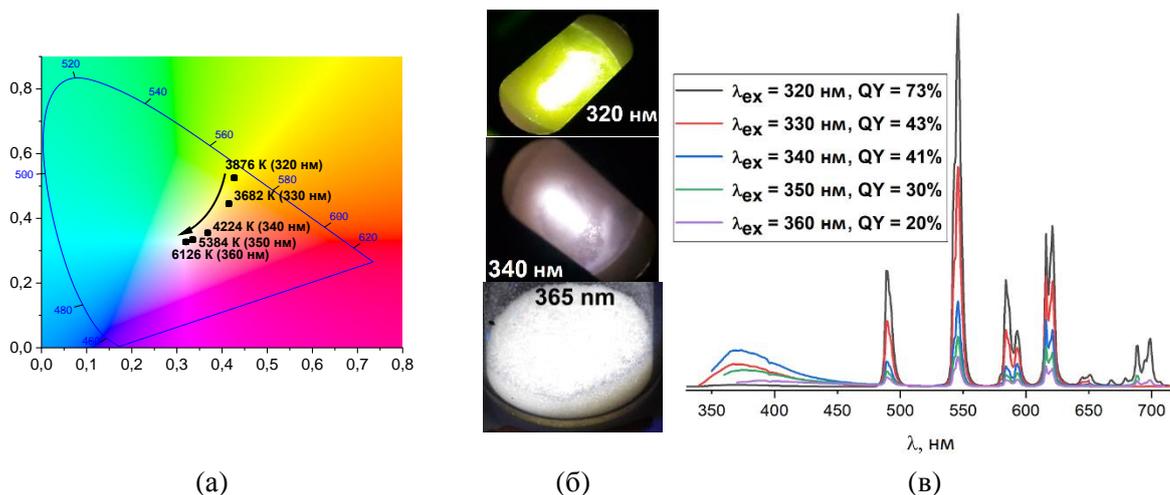


Рис. 62. Диаграмма цветности CIE 1931 для соединения $[Y_{1.68}Eu_{0.08}Tb_{0.24}(bpy)_2(chdc)_3]$ ($12_{Y,Eu,Tb}$) (а). Фотографии образца (б). Спектры твердотельной люминесценции при различных длинах волны возбуждения (в).

3.2.4. Дыхание и сорбционные свойства $[Zn_2(chdc)_2(dabco)] \cdot 2NMP$

Как упоминалось при описании структуры $[Zn_2(chdc)_2(dabco)] \cdot 2NMP$ (**8**), благодаря одновременному наличию в ней *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатных линкеров как в (*a,a*)-, так и (*e,e*)-конформациях, этот металл-органический каркас может рассматриваться как одна из форм, промежуточная по пористости, среди возможных конформационных изомеров. При этом потенциально более плотная фаза, построенная на основе исключительно (*a,a*)-chdc, а также более открытая фаза, включающая только (*e,e*)-chdc могут быть получены в результате конформационного перехода уже после образования трехмерной координационной решетки. Структура «открытой фазы» $\mathbf{8}_{open}$, образующейся при замене гостевого NMP в порах **8** на оксид циклогексена, установлена нами по данным РСА. Образование соответствующей плотной фазы $\mathbf{8}_{act}$ стоит ожидать при термической активации каркаса и полном удалении гостевых молекул из пор. Активация является стандартной процедурой, предваряющей исследование сорбционных свойств пористых МОКП, поэтому дыхание каркаса $[Zn_2(chdc)_2(dabco)]$ было обнаружено и детально изучено именно на этом этапе.

Согласно данным ТГА, потеря гостевых молекул NMP в соединении **8** происходит при температуре около 175 °С, а необратимое разложение каркаса (сублимация dabco) – при $T \sim 250$ °С. Эти стадии не являются полностью разделенными, поэтому термически индуцируемое удаление такого высококипящего гостя, как NMP, из пор **8** может приводить к разложению этого каркаса. В подобных

случаях для активации пористых МОКП в более мягких условиях производится предварительная замена высококипящего растворителя в порах каркаса на более летучий. Нами были проведены эксперименты по замене NMP на следующие растворители: дихлорметан, ТГФ, этанол, диоксан, ацетон, ацетонитрил и этилацетат. По данным РФА, уже в процессе замены гостевых молекул наблюдался фазовый переход **8** в другую кристаллическую форму, которая идентична для перечисленных растворителей (рис. 63). Более детальное сравнение двух дифрактограмм проведено для исходного **8** (**8**→NMP) и продукта **8**→ацетон (рис. 64), обладающего наибольшей кристаллическостью среди других продуктов **8**→растворитель.

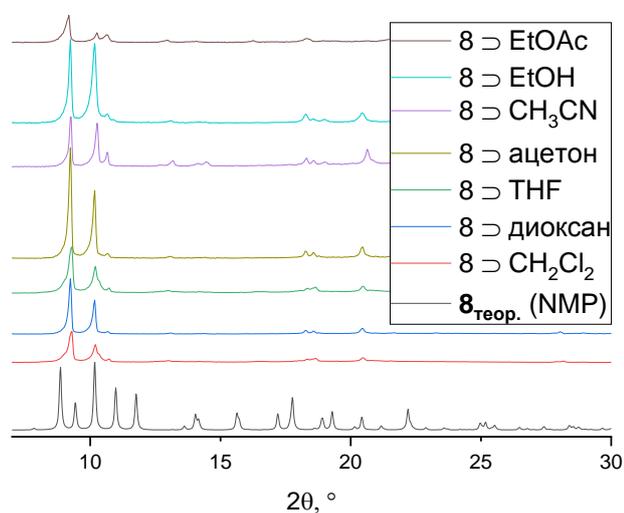


Рис. 63. Порошковые дифрактограммы образцов **8**→NMP, выдержанных в различных растворителях.

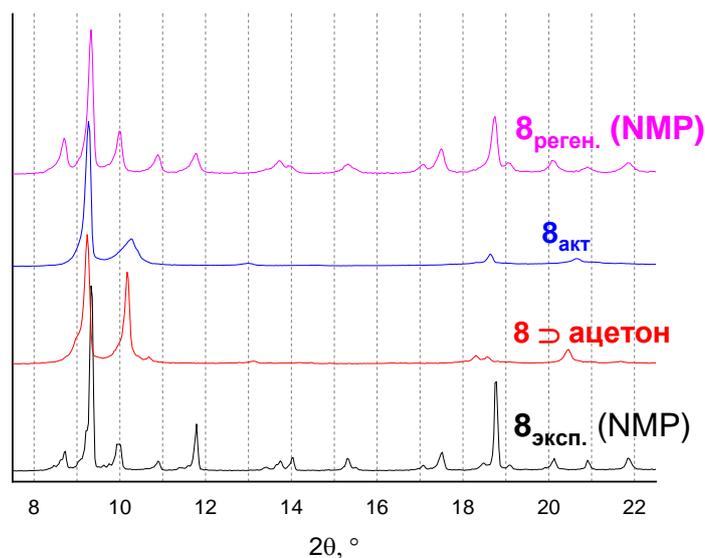


Рис 64. Порошковые дифрактограммы образцов **8**, **8**→ацетон, **8**_{акт} и регенерированного **8**→NMP.

Первые три наиболее выраженных пика на теоретической рентгенограмме **8**→NMP соответствуют рефлексам кристаллографических плоскостей со следующими индексами Миллера: (1 0 0) для $2\theta = 8.84^\circ$, (0 1 $\bar{1}$) для $2\theta = 9.42^\circ$ и (1 $\bar{1}$ $\bar{1}$) для $2\theta = 10.19^\circ$. В кристаллической структуре **8** соответствующие этим индексам межплоскостные расстояния определяются длиной линкеров (*e,e*)-chdc, dabco и (*a,a*)-chdc соответственно. После замещения NMP на ацетон рефлекс, соответствующий длине (*e,e*)-chdc при $2\theta = 8.84^\circ$, исчезает, а второй пик при $2\theta = 9.42^\circ$, связанный с dabco, несколько смещается в сторону меньших углов $2\theta \approx 9.3^\circ$, что соответствует межплоскостному расстоянию $d = 9.5 \text{ \AA}$. Это расстояние очень близко к ожидаемому расстоянию $d = 9.57 \text{ \AA}$ между слоями $\{\text{Zn}_2(\text{chdc})_2\}$, перпендикулярно соединенными линкерами dabco. Третий пик при $2\theta = 10.19^\circ$ (1 $\bar{1}$ $\bar{1}$) также немного смещается, но не исчезает, что подтверждает предположение о нахождении всех линкеров chdc²⁻ только в (*a,a*)-конформации. Точно так же, заметный пик при $2\theta \approx 20.5^\circ$ (2 $\bar{2}$ $\bar{2}$) сохраняется независимо от того, какой растворитель занимает поры в каркасе **8**, указывая на сохранение (*a,a*)-конформации линкеров chdc²⁻. Таким образом, анализ данных РФА показывает, что **8**→ацетон и остальные аддукты с перечисленными выше растворителями не содержат линкеров в биэкваториальной конформации и соответствуют ожидаемой плотной кристаллической фазе **8**_{акт}.

Образец δ -ацетон был выбран для дальнейшей активации каркаса из-за низкой температуры кипения ацетона и наилучшей кристалличности среди других образцов. Процедуру активации проводили при 100 °С в течение 18 часов в вакууме. Полное удаление растворителя подтверждено данными химического анализа. Стоит отметить, что образующийся $\delta_{\text{акт}}$ обладает низкой кристалличностью, однако положения имеющихся рефлексов на его порошковой рентгеновской дифрактограмме совпадают с положениями рефлексов для аддукта δ -ацетон, что указывает на сохранение плотной кристаллической формы и для полностью активированного образца. Данные выводы о дыхании δ были полностью подтверждены исследованиями методами ЭПР-спектроскопии, выполненными А.С. Порываевым и д.ф.-м.н. М.В. Фединым в МТЦ СО РАН, и опубликованы в совместной работе [149].

Наблюдаемый конформационный переход части лигандов chdc^{2-} в трехмерном ковалентно связанном кристалле, по-видимому, приводит к сильным локальным напряжениям, вызывающим фрагментацию кристаллитов и частичную потерю дальнего порядка. Этим можно объяснить значительное уширение и исчезновение части рефлексов на дифрактограммах образцов после замены NMP на другие растворители. Тем не менее, исходная кристаллическая форма δ может быть полностью восстановлена путем нагревания активированного образца $\delta_{\text{акт}}$ в NMP в течение 3 часов при 100 °С (см. рис. 64). Примеры обратимой потери кристалличности МОКП, связанные с конформационными переходами лигандов, известны из литературы, в том числе для МОКП на основе *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатов [114,115].

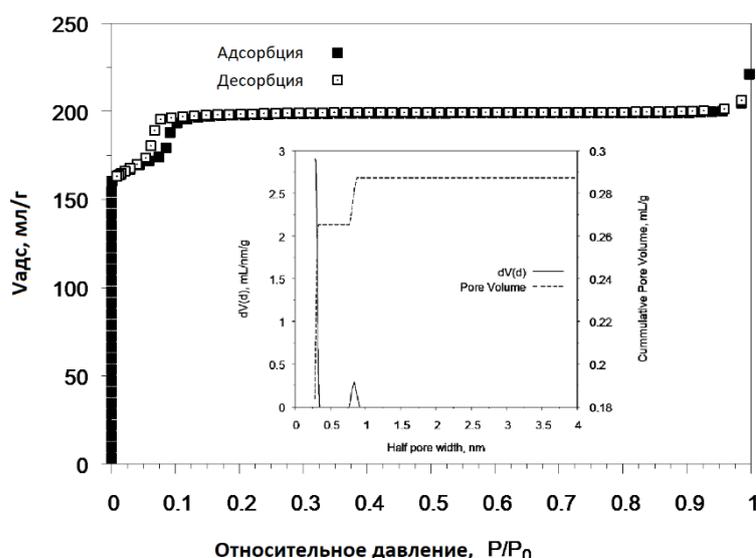


Рис. 65. Изотерма сорбции азота соединением $\delta_{\text{акт}}$ при 77K и распределение пор по размерам, рассчитанное по методу DFT.

Пористость и текстурные характеристики полностью активированного образца $[Zn_2(a,a\text{-chdc})_2(\text{dabco})]$ ($S_{\text{акт}}$) изучались измерением изотерм адсорбции-десорбции различных газов. График изотермы адсорбции азота (рис. 65) при 77 К относится к I типу, наиболее характерному для микропористых материалов с диаметром пор менее 1 нм. Небольшая ступень на изотерме при $p/p^0 \sim 0.1$, вероятно, соответствует обратимой деформации блока $\{Zn_2(\text{RCOO})_4\}$, известной для терефталатного аналога $[Zn_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$, либо другому внутреннему структурному переходу. Удельная площадь поверхности $S_{\text{акт}}$, рассчитанная по модели БЭТ, составляет 705 м²/г, а диаметр каналов, рассчитанный из изотермы методом DFT, составляет 4.5 Å. Общий объем сорбируемого при 77К N₂, приведенный к нормальным условиям, составляет 200 мл/г, что по модели Гурвича соответствует общему объему пор 0.31 мл/г. Расчет по методу DFT дает близкое значение удельного объема пор 0.29 мл/г. Текстурные характеристики $S_{\text{акт}}$ обобщены в таблице 8.

Т а б л и ц а 8

Удельные площади поверхности и объемы пор для $S_{\text{акт}}$.

Модель	Площадь поверхности, м ² /г	Модель	Удельный объем пор, мл/г
Лэнгмюр	749	Гурвич ($p/p^0 = 0.95$)	0.31
БЭТ	705		
DFT	1042	DFT	0.29

Полученные значения удельного объема пор для $S_{\text{акт}}$ заметно ниже, чем теоретически рассчитанное из данных РСА для каркаса с промежуточной пористостью $[Zn_2(a,a\text{-chdc})(e,e\text{-chdc})(\text{dabco})]$ (**8**) (0.38 мл/г), что согласуется с конформационным переходом металл-органического при его активации в менее пористую форму. Тем не менее, значения удельной поверхности и объема пор для $S_{\text{акт}}$, выше, чем для любых других МОКП на основе мостикового лиганда chdc^{2-} , известных в литературе, часть из которых вообще не проявляет адсорбционных свойств вследствие полного «схлопывания» пор в процессе активации каркасов (см. таблицу 9). Хотя в процессе активации **8** лиганды chdc^{2-} претерпевают полный переход в компактную (*a,a*)-форму, сохранение относительно высокой пористости каркаса $S_{\text{акт}}$, по всей видимости, обусловлено присутствием в его составе структурно жесткого спейсера *dabco*. Таким образом, наличие двух принципиально разных по гибкости лигандов в **8** приводит к

редкому сочетанию свойств: дыхания, с одной стороны, и сохраняющейся относительно высокой пористости каркаса, с другой.

Т а б л и ц а 9

Сравнение текстурных характеристик $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$ и опубликованных ранее пористых *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатов

МОКП	Теоретический удельный объем пор в открытой форме (по данным PCA)	$A_{\text{БЭТ}}$ в активированной форме, м ² /г	Измеренный $V_{\text{пор}}$ для активированной формы, мл/г
$[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$	43%	705	0.29
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{chdc})]$	22%	378	0.15
$[\text{Cu}_2(\text{chdc})_2]$	25%	348	0.17
$[\text{Zr}_6(\text{O})_4(\text{OH})_4(\text{chdc})_6]$	45%	77.0	<0.05
$[\text{Ti}_3(\text{O})_3(\text{chdc})_6]$	37%	27.1	<0.05

Соединение $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$ является одним из первых металл-органических каркасов со значительной пористостью и практически идеальной «алифатической» внутренней поверхностью каналов, что позволило провести широкий комплекс сорбционных измерений, результаты которых представляют фундаментальный интерес с точки зрения понимания адсорбции на сорбентах такого типа. В рамках данной работы для $\delta_{\text{акт}}$ подробно исследовалась адсорбция углекислого газа, метана и азота при 273 К и 298 К. Соответствующие изотермы приведены на рисунках 66а и 66б. Сорбируемые объемы при 1 бар, а также детали интерполяции изотерм обобщены в таблице 10. Полученные значения сорбированного объема CO_2 при 273 К составляет 83.2 мл/г. Гладкая форма изотерм адсорбции-десорбции и отсутствие петли гистерезиса свидетельствует, что вплоть до давления 1 бар не происходит каких-либо выраженных структурных переходов. Рассчитанные по вириальному уравнению энтальпии адсорбции газов (таблица 11) невелики, что согласуется с полным отсутствием в алифатическом каркасе $\delta_{\text{акт}}$ специфических адсорбционных центров для малых и поляризуемых молекул. Относительно невысокие значения факторов селективности в парах CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 , приведенные в таблице 11, также подчеркивают отсутствие предпочтения в адсорбции CO_2 , по сравнению с инертными CH_4 и N_2 . Таким образом, в случае адсорбции малых молекул пористый

каркас $\delta_{\text{акт}}$ проявляет свойства структурно жесткого и перманентно пористого сорбента, не проявляющего выраженных предпочтений к какому либо субстрату.

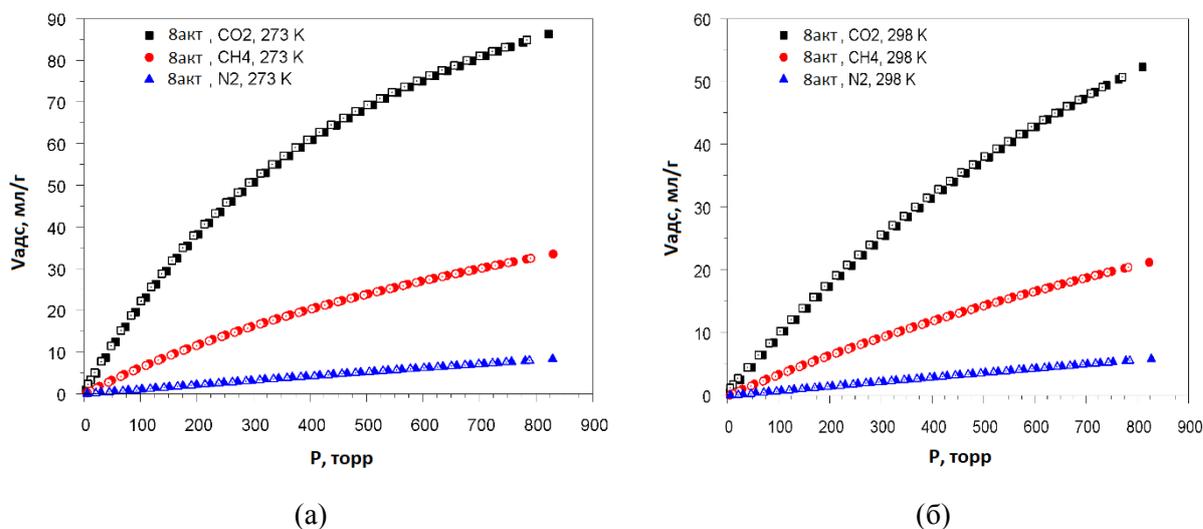


Рис. 66. Изотермы сорбции углекислого газа, метана и азота соединением $\delta_{\text{акт}}$ при 273 К (а) и при 298 К (б).

Т а б л и ц а 10

Характеристики адсорбции газов для $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$ и параметры интерполированных изотерм

Газ	273 К			298 К			$Q_{\text{ст}}^0(\text{адс.}),$ кДж/моль
	$V_{\text{адс}}$ мл/г	$n_{\text{адс}}$ моль/моль	Параметры изотермы Ленгмюра $n = wbp/(b + p)$	$V_{\text{адс}}$ мл/г	$n_{\text{адс}}$ моль/моль	Параметры изотермы Ленгмюра $n = wbp/(b + p)$	
CO_2	83.2	2.2	$w = 147.022(0.4103\%)$ $b = 0.00173789(0.7643\%)$	49.4	1.3	$w = 151.534(0.4123\%)$ $b = 0.000652476(0.5608\%)$	25.5
CH_4	31.1	0.81	$w = 81.8426(0.5336\%)$ $b = 0.000829209(0.7789\%)$	19.8	0.52	$w = 80.5532(0.288\%)$ $b = 0.0004332(0.36\%)$	18.6
N_2	7.5	0.20	$w = 73.5195(1.925\%)$ $b = 0.000154116(2.104\%)$	5.3	0.14	$w = 103.862(4.056\%)$ $b = 0.0000718364(4.233\%)$	11.1

Селективности по отношению сорбируемых объемов $V_{адс}$, констант Генри (K_H) и коэффициентов селективности IAST для эквимольной смеси в бинарных газовых смесях

Смесь	$V_{адс1}/V_{адс2}$		K_{H1}/K_{H2}		IAST	
	273 К	298 К	273 К	298 К	273 К	298 К
CO_2/N_2	11.1	9.32	21.4	12.5	4.74	3.63
CH_4/N_2	4.15	3.74	6.27	4.74	2.45	2.16
CO_2/CH_4	2.68	2.49	3.42	2.65	1.97	1.73

Совершенно другое сорбционное поведение должно наблюдаться при включении в $\delta_{акт}$ более крупных молекул, когда их эффективные размеры будут сопоставимы с диаметром каналов, или же когда множественные невалентные взаимодействия приведут к стабилизации других конформационных форм каркаса **8**. С целью исследования таких явлений, нами проводилось измерение адсорбции паров бензола и паров циклогексана в $\delta_{акт}$. При 298 К для бензола наблюдается многоступенчатая адсорбция с большой петлей гистерезиса между кривыми адсорбции и десорбции, что характерно для пористых материалов с индуцированным гостем дыханием нежесткого каркаса (рис. 67). В частности, $\delta_{акт}$ практически не сорбирует молекулы C_6H_6 при низких давлениях пара, по всей видимости, из-за малой апертуры каналов этой фазы. При давлении паров около 5 торр происходит конформационный переход части мостиков $chdc^{2-}$ и, соответственно, раскрытие каркаса $\delta_{акт} \rightarrow \mathbf{8}$, что приводит к адсорбции значительного количества бензола. Насыщению на этой стадии соответствует 90 мл/г (2.3 молекулы бензола на формульную единицу $[Zn_2(chdc)_2(dabco)]$), что очень близко к теоретическому значению 2.5 молекул C_6H_6 на $[Zn_2(chdc)_2(dabco)]$, рассчитанному из кристаллографического объема пустот фазы **8**. Вторая ступень насыщения достигается при 117 мл/г (3.0 молекулы бензола на формульную единицу), а небольшая третья ступень соответствует конечному объему паров бензола 125 мл/г или 3.1 молекулы C_6H_6 на формульную единицу. Эти ступени адсорбции находятся приблизительно при 35 и 75 торр и закономерно соответствуют переходу в открытую фазу $[Zn_2(e,e-chdc)_2(dabco)]$ (δ_{open}), свободный объем пустот в которой достаточен для размещения 3.3 молекул бензола на формульную единицу.

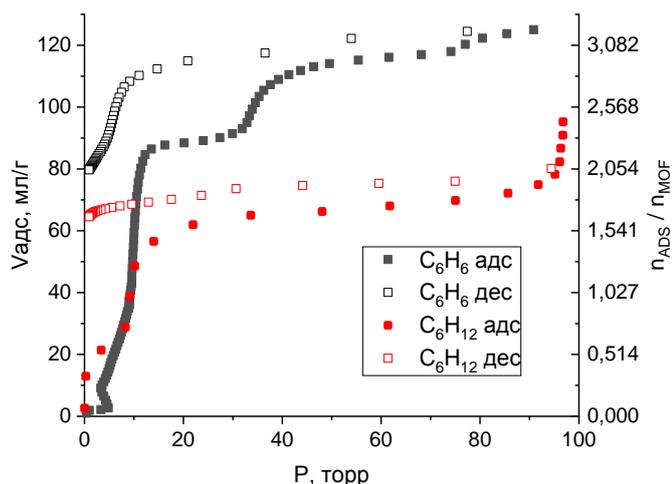


Рис. 67. Изотермы сорбции бензола (черным) и циклогексана (красным) соединением $\mathbf{8}_{\text{акт}}$ при 298 К.

Изотерма сорбции циклогексана (см. рис. 67), в отличие от таковой для бензола, содержит одну выраженную ступень с насыщением при 70 мл/г (1.8 молекулы циклогексана на формульную единицу $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$), однако также имеет большую петлю гистерезиса. Сорбируемый объем циклогексана также хорошо соответствует рассчитанному из теоретического объема пор для $\mathbf{8}$ значению ~ 2.1 молекулы C_6H_{12} на формульную единицу. Небольшой перегиб, наблюдаемый около 5 торр, по всей видимости, соответствует фазовому переходу $\mathbf{8}_{\text{акт}} \rightarrow \mathbf{8}$, наблюдаемому на изотерме адсорбции бензола. Отсутствие каких-либо дополнительных ступеней на изотерме адсорбции C_6H_{12} при более высоких давлениях вплоть до $p = p^0$ свидетельствует об отсутствии последующего фазового перехода в открытую форму $\mathbf{8} \rightarrow \mathbf{8}_{\text{отп}}$. Низкое давление паров бензола и циклогексана, необходимое для перехода $\mathbf{8}_{\text{акт}} \rightarrow \mathbf{8}$, позволяет предположить, что основной сайт адсорбции этих молекул расположен в окрестности лиганда chdc^{2-} . В самом деле, поскольку даже небольшие количества C_6H_6 и C_6H_{12} вызывают открытие пор, эти молекулы должны особенно сильно взаимодействовать с поворотным узлом в составе конформационно-лабильной структуры, которым, несомненно, является алифатический лиганд chdc^{2-} .

Таким образом, для каркаса $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$ показано существование как минимум трех фаз, являющихся конформационными изомерами и содержащими *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатные мостики в комбинациях $(a,a) + (a,a)$, $(e,e) + (a,a)$ и $(e,e) + (e,e)$. Детально исследованы сорбционные свойства его

активированной формы $\delta_{\text{акт}}$, для которой установлено поведение, согласующееся с алифатической природой внутренней поверхности трехмерного координационного каркаса. Адсорбция газообразных субстратов CO_2 , CH_4 и N_2 , а также насыщение $\delta_{\text{акт}}$ некоторыми жидкими растворителями (см. рис. 63) не приводят к раскрытию этой наименее пористой формы. При переходе к другим субстратам неполярной (бензол, циклогексан), или полярной природы (NMP, эпексид циклогексена) с достаточно крупным молекулярным размером динамическое поведение каркаса резко меняется. Последовательное раскрытие металл-органического каркаса в промежуточную форму δ , а затем в открытую форму δ_{open} , происходящее при включении таких гостевых молекул обусловлено конформационным переходом $(a,a)\text{-chdc} \rightarrow (e,e)\text{-chdc}$, движущей силой которого являются межмолекулярные взаимодействия субстрата с циклогексановым фрагментом каркаса. Отдельно стоит отметить величину адсорбции бензола (125 мл/г или 5.58 ммоль/г при 298 К), которая превосходит адсорбцию бензола для подавляющего большинства микропористых МОКП со сравнимыми характеристиками удельной пористости [156 – 159] и тем самым подтверждает имеющийся пока единичный литературный пример, демонстрирующий улучшенную адсорбцию бензола на алициклическом остове мостикового кубандикарбоксилатного лиганда, по сравнению с его геометрическим аналогом терефталатом [109].

Микропористый металл-органический каркас $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$ является редким примером платформы для фундаментального исследования природы взаимодействий различных субстратов с «идеальной» алифатической поверхностью адсорбента, а также перспективным материалом для использования в селективной молекулярной адсорбции, фотохимических превращений внутри УФ-прозрачной пористой матрицы, гость-зависимыми обратимыми структурными переходами и рядом других потенциальных приложений, специфичных для алифатических МОКП.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезирован 41 новый координационный полимер на основе мостиковых органических лигандов, содержащих алициклический остов. Для 36 полученных МОКП установлены кристаллические структуры методом РСА. Функциональные свойства соединений охарактеризованы широким набором физико-химических методов, включая спектры люминесценции и диффузного отражения, магнитные измерения, измерения изотерм адсорбции газов и паров.
2. Проанализированы факторы, влияющие на состав и структуру металл-органических каркасов с *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислотой (H_2chdc) и 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-*N,N'*диоксидом (*odabco*). Оптимизированы условия реакций (кислотность среды, природа и состав растворителя, температурный эффект) для направленного получения определенных топологических и конформационных изомеров в этих системах. Впервые осуществлена кристаллизация двух конформационных изомеров металл-органического каркаса на основе конформационно лабильной H_2chdc путём варьирования условий синтеза.
3. Впервые получен ряд координационных полимеров на основе *odabco* с цинком(II) и марганцем(II), не содержащих других мостиковых лигандов. Показано, что для соединений Zn(II) с *odabco* характерно тетраэдрическое окружение, искажающееся в сторону тригонально-бипирамидального при наличии в координационной сфере ацетат-иона, а для соединений Mn(II) с *odabco* характерно октаэдрическое окружение.
4. Проведено исследование координационных полимеров на основе Zn(II) с мостиковыми H_2chdc и *odabco* методом спектроскопии диффузного отражения. Показан минимальный уровень поглощения света в видимой и ближней УФ-областях вплоть до $\lambda = 270$ нм, слабо зависящее от кристаллического строения координационного каркаса.
5. Для соединений $[Ln_2(bpy)_2(chdc)_3] \cdot xH_2O$ (*bpy* = 2,2'-бипиридил) и $[Ln_2(phen)_2(chdc)_3] \cdot xG$ (*phen* = 1,10-фенантролин) выявлена интенсивная фотолюминесценция в синей ($Ln^{3+} = Y^{3+}$), красной ($Ln^{3+} = Eu^{3+}$) и зеленой ($Ln^{3+} = Tb^{3+}$) областях с высокими квантовыми выходами до 63%. В соединениях с Eu^{3+} и Tb^{3+} ароматический хелатный лиганд играет роль эффективного фотосенсибилизатора («антенны»), а для соединений с Y^{3+} — одновременно и поглощающим и излучательным центром, причем интенсивность и квантовый выход люминесценции связаны с наличием разупорядочения лиганда-антенны.

6. Путем анализа спектров люминесценции семейства соединений $[\text{Ln}_2(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3]$ со смешанным гетерометаллическим составом ($\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) установлена зависимость относительного вклада катионов в излучаемый цвет ($\text{Eu}^{3+} > \text{Tb}^{3+} \gg \text{Y}^{3+}$) и продемонстрирована возможность целенаправленного варьирования цвета эмиссии соединения. Получен белый люминофор с цветовой температурой 6126 К и квантовым выходом 20% при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 360$ нм.

7. Для металл-органического каркаса $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$ ($\text{dabco} =$ диазабицикло[2.2.2]октан) исследована структурная динамика, сопровождающая процессы гостевого обмена, активации и адсорбции паров углеводородов. Обнаружены ступенчатые переходы, связанные с частичным или полным изменением конформации $(e,e) \leftrightarrow (a,a)$ мостиковых лигандов chdc^{2-} с обратимым восстановлением кристалличности фазы. Количество адсорбированных паров бензола при 298 К достигает 125 мл/г (5.58 ммоль/г), что превосходит большинство известных значений для микропористых координационных полимеров.

8. В процессах адсорбции газов N_2 , CO_2 и CH_4 активированное соединение $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$ проявляет свойства структурно жесткого и перманентно пористого сорбента с удельным объемом пор 0.31 мл/г и площадью поверхности 705 м²/г (модель БЭТ), что превышает другие известные значения для пористых МОКП на основе мостикового лиганда chdc^{2-} . Рассчитанные значения теплоты адсорбции различных газов (Q_{st}) и факторов селективностей адсорбции бинарных смесей согласуются с алифатической природой соединения и отсутствием специфических адсорбционных центров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, алициклический или алифатический остов лиганда является источником уникальных свойств и структурных особенностей металл-органических координационных полимеров. Его повышенная гидрофобность влияет на строение кристаллизующихся продуктов через уменьшение сродства к воде, а опосредованно через строение – и на люминесцентные, сорбционные, магнитные свойства. Природа данных лигандов напрямую обеспечивает такие свойства, как низкое оптическое поглощение и конформационное дыхание полимерных решеток, при этом из последнего вытекают как сложность их синтеза, так и потенциальное огромное структурное многообразие. Перспективой развития темы, помимо широкого систематического скрининга условий синтеза и условий фазовых переходов, является применение к данным объектам современных физических методов спектроскопии ЯМР и ЭПР в твердом теле, *in situ* дифракции, рентгеновской абсорбционной и *in situ* ИК-спектроскопии. Информация, получаемая данными методами, позволит существенно улучшить понимание процессов кристаллизации из сложных систем с конформационно подвижными компонентами, фазовых переходов, в т.ч. с обратимой аморфизацией, процессов адсорбции на алифатической поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ding M., Flaig W., Jiang H.-L., Yaghi O. M. Carbon capture and conversion using metal–organic frameworks and MOF-based materials // *Chem. Soc. Rev.* – 2019. – V. 48, No. 10. – P. 2783–2828.
2. Mukherjee S., Desai A. V., Ghosh S. K., Potential of metal–organic frameworks for adsorptive separation of industrially and environmentally relevant liquid mixtures // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – V. 367. – P. 82–126.
3. Britt, D., Tranchemontagne, D., Yaghi, O. M., Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases // *Proc. Nat. Acad. Sci.* – 2008. – V. 105, No. 33. – P. 11623–11627.
4. Mondloch, J. E., Katz, M. J., Isley III, W. C., Ghosh, P., Liao, P., Bury, W., Wagner, G. W., Hall, M. G., DeCoste, J. B., Peterson, G. W., Snurr, R. Q., Cramer, C. J., Hupp, J. T., Farha, O. K., Destruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks // *Nat. Mater.* – 2015. – V. 15. – P. 512–516.
5. Liu Y., Xuan W., Cui Y., Engineering Homochiral Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Asymmetric Catalysis and Enantioselective Separation // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22, No. 37. – P. 4112–4135.
6. Viciano-Chumillas M., Mon m., Ferrando-Soria J., Corma A., Leyva-Pérez A., Armentano D., Pard E., Metal–Organic Frameworks as Chemical Nanoreactors: Synthesis and Stabilization of Catalytically Active Metal Species in Confined Spaces // *Acc. Chem. Res.* – 2020. – V. 53, No. 2. – P. 520–531.
7. Dybtsev D. N., Bryliakov K. P., Asymmetric catalysis using metal-organic frameworks // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – V. 437. – P. 213845.
8. Allendorf, M. D., Bauer, C. A., Bhakta, R. K., Houk, R. J. T., Luminescent metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38, No. 5. – P. 1330–1352.
9. Cui, Y., Yue, Y., Qian, G., Chen, B., Luminescent functional metal-organic frameworks // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112, No. 2. – P. 1126–1162.
10. Zhang, Y., Yuan, S., Day, G., Wang, X., Yang, X., Zhou, H. C., Luminescent sensors based on metal-organic frameworks // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – V. 354. – P. 28–45.
11. Ali Akbar Razavi S., Morsali A., Metal ion detection using luminescent-MOFs: Principles, strategies and roadmap // *Coord. Chem. Rev.* – 2020. – V. 415. – P. 213299.

12. Kreno, L. E., Leong, K., Farha, O. K., Allendorf, M., Van Duyne, R. P., Hupp, J. T., Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112, No. 2. – P. 1105–1125.
13. Hu Z., Deibert B. J., Li J., Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43, No. 16. – P. 5815–5840.
14. Kurmoo M., Magnetic metal–organic frameworks // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 38, No. 5. – P. 1353–1379.
15. Thorarinsdottir A. E., Harris T. D., Metal-Organic Framework Magnets // *Chem. Rev.* – 2020. – V. 120, No. 16. – P. 8716–8789.
16. Horike S., Umeyama D., Kitagawa S., Ion Conductivity and Transport by Porous Coordination Polymers and Metal–Organic Frameworks // *Acc. Chem. Res.* – 2013. – V. 46, No. 11. – P. 2376–2384.
17. Ramaswamy P., Wong N. E., Shimizu G. K. H., MOFs as proton conductors – challenges and opportunities // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43, No. 16. – P. 5913–5932.
18. Slyusarchuk, V. D., Kruger, P. E., Hawes, C. S., Cyclic Aliphatic Hydrocarbons as Linkers in Metal-Organic Frameworks: New Frontiers for Ligand Design // *ChemPlusChem.* – 2020. – V. 85, No. 5. – P. 845–854.
19. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S. I., Functional porous coordination polymers // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43, No. 18. – P. 2334–2375.
20. Kitagawa S., Uemura K., Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – V. 34, No. 2. – P. 109–119.
21. Murdock C. R., Hughes B. C., Lu Z., Jenkins D. M., Approaches for synthesizing breathing MOFs by exploiting dimensional rigidity // *Coord. Chem. Rev.* – 2014. – V. 258–259, No. 1. – P. 119–136.
22. Aljammal N., Jabbour C., Lu Z., Chaemchuen S., Juzsakova T., Verpoort F., Flexibility in metal–organic frameworks: A basic understanding // *Catalysts.* – 2019. – V. 9, No. 6. – P. 1–31.
23. Bennett, T. D., Cheetham, A. K., Amorphous Metal–Organic Frameworks // *Acc. Chem. Res.* – 2014. – V. 47, No. 5. – P. 1555–1562.
24. Horike S., Shimomura S., Kitagawa S., Soft porous crystals // *Nat. Chem.* – 2009. – V. 1, No. 9. – P. 695–704.
25. Lin Z.-J., Lü J., Hong M., Cao R., Metal-organic frameworks based on flexible ligands (FL-MOFs): Structures and applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43, No. 16. – P. 5867–5895.

26. Elsaïdi S. K., Mohamed M. H., Banerjee D., Thallapally P. K., Flexibility in Metal–Organic Frameworks: A fundamental understanding // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – V. 358. – P. 125–152.
27. Alhamami, M., Doan, H., Cheng, C. H., A review on breathing behaviors of metal-organic-frameworks (MOFs) for gas adsorption // *Materials.* – 2014. – V. 7, No. 4. – P. 3198–3250.
28. Zeng M.-H., Hu S., Chen Q., Xie G., Shuai Q., Gao S.-L., Tang L.-Y., Apical ligand substitution, shape recognition, vapor-adsorption phenomenon, and microcalorimetry for a pillared bilayer porous framework that shrinks or expands in crystal-to-crystal manners upon change in the cobalt(II) coordination environment // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, No. 15. – P. 7070–7079.
29. Matsuda R., Kitaura R., Kitagawa S., Kubota Y., Kobayashi T. C., Horike S., Takata M., Guest Shape-Responsive Fitting of Porous Coordination Polymer with Shrinkable Framework // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126, No. 43. – P. 14063–14070.
30. Chen Q., Chang Z., Song W.-C., Song H., Song H.-B., Hu T.-L., Bu X.-H., A controllable gate effect in cobalt(II) organic frameworks by reversible structure transformations // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V. 52, No. 44. – P. 11550–11553.
31. Serre C., Millange F., Thouvenot C., Noguès M., Marsolier G., Louër D., Férey G., Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or Cr III (OH)·{O₂C–C₆H₄–CO₂}·{HO₂C–C₆H₄–CO₂H}_x·H₂O_y // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, No. 45. – P. 13519–13526.
32. Loiseau T., Serre C., Huguenard C., Fink G., Taulelle F., Henry M., Bataille T., Férey G., A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration // *Chem. Eur. J.* – 2004. – V. 10, No. 6. – P. 1373–1382.
33. Yot P. G., Ma Q., Haines J., Yang Q., Ghoufi A., Devic T., Serre C., Dmitriev V., Férey G., Zhong C., Maurin G., Large breathing of the MOF MIL-47(V^{IV}) under mechanical pressure: A joint experimental-modelling exploration // *Chem. Sci.* – 2012. – V. 3, No. 4. – P. 1100–1104.
34. Barthelet K., Marrot J., Riou D., Férey G., A breathing hybrid organic-inorganic solid with very large pores and high magnetic characteristics // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41, No. 2. – P. 281–284.
35. Whitfield T. R., Wang X., Liu L., Jacobson A. J., Metal-organic frameworks based on iron oxide octahedral chains connected by benzenedicarboxylate dianions // *Solid State Sci.* – 2005. – V. 7, No. 9. – P. 1096–1103.

36. Anokhina E. V., Vougo-Zanda M., Wang Z., Jacobson A. J., In(OH)BDC·0.75BDCH₂ (BDC = benzenedicarboxylate), a hybrid inorganic-organic vernier structure // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127, No. 43. – P. 15000–15001.
37. Vougo-Zanda M., Huang J., Anokhina E., Wang X., Jacobson A. J., Tossing and turning: Guests in the flexible frameworks of metal(III) dicarboxylates // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47, No. 24. – P. 11535–11542.
38. Mowat J. P. S., Miller S. R., Slawin A. M. Z., Seymour V. R., Ashbrook S. E., Wright P. A., Synthesis, characterisation and adsorption properties of microporous scandium carboxylates with rigid and flexible frameworks // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2011. – V. 142, No. 1. – P. 322–333.
39. Millange F., Guillou N., Walton R. I., Grenèche G.-M., Margiolaki I., Férey G., Effect of the nature of the metal on the breathing steps in MOFs with dynamic frameworks // *Chem. Commun.* – 2008. – No. 39. – P. 4732–4734.
40. Dybtsev D. N., Chun H., Kim K., Rigid and flexible: A highly porous metal-organic framework with unusual guest-dependent dynamic behavior // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43, No. 38. – P. 5033–5036.
41. Uemura T., Hiramatsu D., Kubota Y., Takata M., Kitagawa S., Topotactic linear radical polymerization of divinylbenzenes in porous coordination polymers // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46, No. 26. – P. 4987–4990.
42. Yanai N., Uemura T., Inoue M., Matsuda R., Fukushima T., Tsujimoto M., Isoda S., Kitagawa S., Guest-to-host transmission of structural changes for stimuli-responsive adsorption property // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134, No. 10. – P. 4501–4504.
43. Klein N., Herzog C., Sabo M., Senkowska I., Getzschmann J., Paasch S., Lohe M. R., Brunner E., Kaskel S., Monitoring adsorption-induced switching by ¹²⁹Xe NMR spectroscopy in a new metal-organic framework Ni₂(2,6-ndc)₂(dabco) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12, No. 37. – P. 11778–11784.
44. Bon V., Klein N., Senkowska I., Heerwig A., Getzschmann J., Wallacher D., Zizak I., Brzhezinskaya M., Mueller U., Kaskel S., Exceptional adsorption-induced cluster and network deformation in the flexible metal-organic framework DUT-8(Ni) observed by in situ X-ray diffraction and EXAFS // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17, No. 26. – P. 17471–17479.
45. Petkov P. S., Bon V., Hobday C. L., Kuc A. B., Melix P., Kaskel S., Düren T., Heine T., Conformational isomerism controls collective flexibility in metal-organic framework DUT-8(Ni) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – V. 21, No. 2. – P. 674–680.

46. Moggach S. A., Bennett T. D., Cheetham A. K., The effect of pressure on ZIF-8: Increasing pore size with pressure and the formation of a high-pressure phase at 1.47 GPa // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48, No. 38. – P. 7087–7089.
47. Férey G., Hybrid porous solids: Past, present, future // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – V. 37, No. 1. – P. 191–214.
48. Kitaura R., Fujimoto K., Noro S.-I., Kondo M., Kitagawa S., A pillared-layer coordination polymer network displaying hysteretic sorption: [Cu₂(pzdc)₂(dpyg)]_n (pzdc= pyrazine-2, 3-dicarboxylate; dpyg = 1, 2-Di(4-pyridyl)glycol) // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41, No. 1. – P. 133–135.
49. García-Ricard O. J., Silva-Martínez J. C., Hernández-Maldonado A. J., Systematic evaluation of textural properties, activation temperature and gas uptake of Cu₂(pzdc)₂L [L = dipyridyl-based ligands] porous coordination pillared-layer networks // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41, No. 29. – P. 8922–8930.
50. Reinsch H., Pillai P. S., Siegel R., Senker J., Lieb A., Maurin G., Stock N., Structure and properties of Al-MIL-53-ADP, a breathing MOF based on the aliphatic linker molecule adipic acid // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45, No. 10. – P. 4179–4186.
51. Bezuidenhout C. X., Smith V. J., Esterhuysen C., Barbour L. J., Solvent- and Pressure-Induced Phase Changes in Two 3D Copper Glutarate-Based Metal-Organic Frameworks via Glutarate (+gauche ⇌ -gauche) Conformational Isomerism // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139, No. 16. – P. 5923–5929.
52. Huang Z., Svensson Grape E., Li J., Ken Inge A., Zou X., 3D electron diffraction as an important technique for structure elucidation of metal-organic frameworks and covalent organic frameworks // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – V. 427. – P. 213583.
53. Huang Z., Ge M., Carraro F., Doonan C., Falcaro P., Zou X., Can 3D electron diffraction provide accurate atomic structures of metal-organic frameworks? // *Faraday Discuss.* – 2021. – V. 225. – P. 118–132.
54. Smolders S., Willhammar T., Krajnc A., Sentosun K., Wharmby M. T., Lomachenko K. A., Bals S., Mali G., Roeyfaers M. B. J., De Vos D. E., Bueken B., A Titanium(IV)-Based Metal–Organic Framework Featuring Defect-Rich Ti-O Sheets as an Oxidative Desulfurization Catalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2019. – V. 58, No. 27. – P. 9160–9165.
55. Wang B., Rhauderwiek T., Ken Inge A., Xu H., Yang T., Huang Z., Stock N., Zou X., A Porous Cobalt Tetraphosphonate Metal–Organic Framework: Accurate

Structure and Guest Molecule Location Determined by Continuous-Rotation Electron Diffraction // *Chem. Eur. J.* – 2018. – V. 24, No. 66. – P. 17429–17433.

56. Carrington E. J., Vitórica-Yrezábal I. J., Brammer L., Crystallographic studies of gas sorption in metal-organic frameworks // *Acta Crystallogr.* – 2014. – V. B70. – P. 404–422.

57. Banerjee D., Wang H., Plonka A. M., Emge T. J., Parise J. B., Li J., Direct Structural Identification of Gas Induced Gate–Opening Coupled with Commensurate Adsorption in a Microporous Metal–Organic Framework // *Chem. Eur. J.* – 2016. – V. 22, No. 33. – P. 11816–11825.

58. Henke S., Wieland D. C. F., Meilikhov M., Paulus M., Sternemann C., Yussenko K., Fischer R. A., Multiple phase-transitions upon selective CO₂ adsorption in an alkyl ether functionalized metal–organic framework—an in situ X-ray diffraction study // *CrystEngComm.* – 2011. – V. 13, No. 21. – P. 6399–6404.

59. Bonino F., Chavan S., Vitillo J. G., Groppo E., Agostini G., Lamberti C., Dietzel P. D. C., Prestipino C., Bordiga S., Local structure of CPO-27-Ni metallorganic framework upon dehydration and coordination of NO // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20, No. 15. – P. 4957–4968.

60. Prestipino C., Regli L., Vitillo J. G., Bonino F., Damin A., Lamberti C., Zecchina A., Solari P. L., Kongshaug K. O., Bordiga S., Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metallorganic framework: Spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18, No. 5. – P. 1337–1346.

61. Szeto K. C., Prestipino C., Lamberti C., Zecchina A., Bordiga S., Bjørgen M., Tilset M., Lillerud K. P., Characterization of a new porous Pt-containing metal-organic framework containing potentially catalytically active sites: Local electronic structure at the metal centers // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19, No. 2. – P. 211–220.

62. Atzori C., Lomachenko K. A., Øien-Ødegaard S., Lamberti C., Stock N., Barolo C., Bonino F., Disclosing the Properties of a New Ce(III)-Based MOF: Ce₂(NDC)₃(DMF)₂ // *Cryst. Growth Des.* – 2019. – V. 19, No. 2. – P. 787–796.

63. Yaghi, O. M., Li, G., Li, H., Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework // *Nature.* – 1995. – V. 378. – P. 703–706.

64. Kondo, M., Yoshitomi, T., Matsuzaka, H., Kitagawa, S., Seki, K., Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: {[M₂(4,4'-bpy)₃(NO₃)₄]·xH₂O}_n (M = Co, Ni, Zn) // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1997. – V. 36, No. 16. – P. 1725–1727.

65. Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework // *Nature*. – 1999. – V. 402. – P. 276–279.
66. Feldmann, W. K., Esterhuysen, C., Barbour L. J., Pressure-Gradient Sorption Calorimetry of Flexible Porous Materials: Implications for Intrinsic Thermal Management Wesley // *ChemSusChem*. – 2020. – V. 13, No. 19. – P. 5220–5223.
67. Feldmann, W. K., White, K. A., Bezuidenhout, C. X., Smith, V. J., Esterhuysen, C., Barbour L. J., Direct Determination of Enthalpies of Sorption Using Pressure- Gradient Differential Scanning Calorimetry: CO₂ Sorption by CuHKUST // *ChemSusChem*. – 2020. – V. 13, No. 1. – P. 102–105.
68. Alvarez E., Guillou N., Martineau C., Bueken B., Van de Voorde B., Le Guillouzer C., Fabry P., Nouar F., Taulelle F., De Vos D., Chang J.-S., Cho K. H., Ramsahye N., Devic T., Daturi M., Maurin G., Serre C., The Structure of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520 // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 127, No. 12. – P. 3735–3739.
69. Hoffmann H.C., Assfour, B., Epperlein, F., Klein, N., Paasch, S., Senkovska, I., Kaskel, S., Seifert, G., Brunner, E., High-pressure in situ ¹²⁹Xe NMR spectroscopy and computer simulations of breathing transitions in the metal-organic framework Ni₂(2,6-ndc)₂(dabco) (DUT-8(Ni)) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, No. 22. – P. 8681–8690.
70. Kolbe, F., Krause, S., Bon, V., Senkovska, I., Kaskel, S., Seifert, G., Brunner, E., High-Pressure in Situ ¹²⁹Xe NMR Spectroscopy: Insights into Switching Mechanisms of Flexible Metal-Organic Frameworks Isorecticular to DUT-49: research-article // *Chem. Mater.* – 2019. – V. 31, No. 16. – P. 6193–6201.
71. Poryvaev, A. S., Sheveleva, A. M., Demakov, P. A., Arzumanov, S. S., Stepanov, A. G., Dybtsev, D. N., Fedin, M. V., Pulse EPR Study of Gas Adsorption in Cu²⁺-Doped Metal–Organic Framework [Zn₂(1,4-bdc)₂(dabco)] // *Appl. Magn. Reson.* – 2017. – V. 43, No. 3. – P. 255–264.
72. Poryvaev, A.S., Polyukhov, D.M., Gjuzi, E., Hoffmann, F., Fröba, M., Fedin, M. V., Radical-Doped Metal-Organic Framework: Route to Nanoscale Defects and Magnetostructural Functionalities // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58, No. 13. – P. 8471–8479.
73. Polyukhov, D. M., Poryvaev, A. S., Gromilov, S. A., Fedin, M. V., Precise Measurement and Controlled Tuning of Effective Window Sizes in ZIF-8 Framework for Efficient Separation of Xylenes // *Nano Lett.* – 2019. – V. 19, No. 9. – P. 6506–6510.

74. Poryvaev, A.S., Polyukhov, D.M., Fedin, M. V., Mitigation of Pressure-Induced Amorphization in Metal-Organic Framework ZIF-8 upon EPR Control // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – V. 12, No. 14. – P. 16655–16661.
75. Mendt, M., Jee, B., Stock, N., Ahnfeldt, T., Hartmann, M., A., Himsl, D., Pöpl, A., Structural phase transitions and thermal hysteresis in the metal-organic framework compound MIL-53 as studied by electron spin resonance spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114, No. 45. – P. 19443–19451.
76. Poryvaev, A. S., Sheveleva, A. M., Kolokolov, D. I., Stepanov, A. G., Bagryanskaya, E. G., Fedin, M. V., Mobility and reactivity of 4-substituted TEMPO derivatives in metal-organic framework MIL-53(Al) // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120, No. 19. – P. 10698–10704.
77. Mendt, M., Ehrling, S., Senkovska, I., Kaskel, S., Seifert, G., Pöpl, A., Synthesis and Characterization of Cu–Ni Mixed Metal Paddlewheels Occurring in the Metal–Organic Framework DUT-8(Ni_{0.98}Cu_{0.02}) for Monitoring Open-Closed-Pore Phase Transitions by X- Band Continuous Wave Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58, No. 7. – P. 4561–4573.
78. Mendt, M., Vervoorts, P., Schneemann, A., Fischer, R. A., Pöpl, A., Probing Local Structural Changes at Cu²⁺ in a Flexible Mixed-Metal Metal-Organic Framework by in Situ Electron Paramagnetic Resonance during CO₂ Ad- and Desorption // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – V. 123, No. 5. – P. 2940–2952.
79. Hernández-Ahuactzi I. F., H., Barba V., Román-Bravo P., Zamudio-Rivera L. S., Beltrán H. I., Pore-Size Tuning in Double-Pillared Metal-Organic Frameworks Containing Cadmium Clusters // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 2008, No. 17. – P. 2746–2755.
80. Lu J., Bia W.-H., Cao R., Observation of the least stable conformer of 1,4-cyclohexanedicarboxylic anions in a samarium coordination architecture // *CrystEngComm.* – 2009. – V. 2009, No. 11. – P. 2248–2250.
81. Zheng Y.-Z., Speldrich M., Kögerler P., Chen X.-M., The role of π - π stacking in stabilizing a,a-trans-cyclohexane-1,4-dicarboxylate in a 2D Co(ii) network // *CrystEngComm.* – 2010. – V. 2010, No. 4. – P. 1057–1059.
82. Wang L., Song T., Li C., Xi J., Wang S., Wang L., Xu J., Three novel indium MOFs derived from dicarboxylate ligands: Syntheses, structures and photoluminescent properties // *J. Solid State Chem.* – 2012. – V. 190. – P. 208–215.

83. Qiblawi S. H., Sposato L. K., LaDuca R. L., Chain, layer, and self-penetrated copper dipyriddyamine coordination polymers with conformationally flexible ring-based dicarboxylate ligands // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – V. 407. – P. 297–305.
84. Niekiet F., Ackermann M., Guerrier P., Rothkirch A., Stock N., Aluminum-1,4-cyclohexanedicarboxylates: High-Throughput and Temperature-Dependent in Situ EDXRD Studies // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52, No. 15. – P. 8699–8705.
85. Niekiet, F., Lannoeye, J., Reinsch, H., Munn, A. S., Heerwig, A., Zizak, I., Kaskel, S., Walton, R. I., De Vos, D., Llewellyn, P., Lieb, A., Maurin, G., Stock, N., Conformation-controlled sorption properties and breathing of the aliphatic Al-MOF [Al(OH)(CDC)] // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53, No. 9. – P. 4610–4620.
86. Bueken, B., Vermoortele, F., Vanpoucke, D. E. P., Reinsch, H., Tsou, C.-C., Valvekens, P., De Baerdemaeker, T., Ameloot, R., Kirschhock, C. E. A., Van Speybroeck, V., Mayer, J. M., De Vos, D., A Flexible Photoactive Titanium Metal-Organic Framework Based on a [TiIV3(μ 3-O)(O)2(COO)6] Cluster // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54, No. 47. – P. 13912–13917.
87. Thuéry P., Harrowfield J., Structural Consequences of 1,4-Cyclohexanedicarboxylate Cis/Trans Isomerism in Uranyl Ion Complexes: From Molecular Species to 2D and 3D Entangled Nets // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56, No. 21. – P. 13464–13481.
88. Thuéry P., Atoini Y., Harrowfield J., Uranyl–Organic Coordination Polymers with trans-1,2-, trans-1,4-, and cis-1,4-Cyclohexanedicarboxylates: Effects of Bulky PPh4+ and PPh3Me+ Counterions // *Cryst. Growth Des.* – 2018. – V. 18, No. 4. – P. 2609–2619.
89. Zheng, Y. Z., Chen, X. M., Incorporation of spin-5/2 chain into 2D network with conformational pure e,a-cis-cyclohexane-1,4-dicarboxylato linker // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41, No. 39. – P. 11989–11991.
90. Qiblawi, S. H., Pochodylo, A. L., Laduca R. L., Divalent copper trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate coordination polymers with isomeric dipyriddyamide ligands: New pillared and self-penetrated binodal networks // *CrystEngComm.* – 2013. – V. 15, No. 44. – P. 8979–8988.
91. Zheng, Y.-Z., Xue, W., Zhang, W.-X., Tong, M.-L., Chen, X.-M., Grandjean, F., Long, G. J., Ng, S.-W., Panissod, P., Drillon, M., Spin-frustrated complex, [Fe IIFe III(trans-1, 4-cyclohexanedicarboxylate) 1.5] ∞ interplay between single-chain magnetic behavior and magnetic ordering // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, No. 5. – P. 2028–2042.

92. Qiblawi, S. H., Sposato, L. K., Laduca, R. L., Chain, layer, and self-penetrated copper dipyridylamine coordination polymers with conformationally flexible ring-based dicarboxylate ligands // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – V. 407. – P. 297–305.
93. Liu, G.-X., Huang, L.-F., Kong, X.-J., Huang, R.-Y., Anhui H. X., Hydrothermal synthesis of two novel three-dimensional cobalt(II) metal-organic frameworks based on polycarboxylate and benzotriazole // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362, No. 6. – P. 1755–1760.
94. Chen, J., Ohba, M., Zhao, D., Kaneko, W., Kitagawa, S., Polynuclear Core-Based Nickel 1,4-Cyclohexanedicarboxylate Coordination Polymers as Temperature-Dependent Hydrothermal Reaction Products // *Cryst. Growth Des.* – 2006. – V. 6, No. 3. – P. 664–668.
95. Yu, M., Xie, L., Liu, S., Wang, C., Cheng, H., Ren, Y., Su, Z., Photoluminescent metal-organic framework with hex topology constructed from infinite rod-shaped secondary building units and single *e,e*-trans-1,4-cyclohexanedicarboxylic dianion // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – V. 360, No. 9. – P. 3108–3112.
96. Yan N., Zhao Y.F., Niu L.-Q., Zhou C.-S., Liu Y.-L., He, T., Li X.-Y., Yue K.-F., Synthesis and structures of a series of d10 coordination compounds based on flexible bis(imidazole) ligand and dicarboxylates // *Inorg. Nano-Met. Chem.* – 2017. – V. 47, No. 6. – P. 925–933.
97. Zhu, X.-D., Li, Y., Zhou, W.-X., Liu, R.-M., Ding, Y.-J., Lü, J., Proserpio D. M., Metal-organic frameworks assembled from flexible alicyclic carboxylate and bipyridyl ligands for sensing of nitroaromatic explosives // *CrystEngComm.* – 2016. – V. 18, No. 24. – P. 4530–4537.
98. Giau, C.-H., Geng, J.-C., He, C.-H., Cui, G.-H., Assembly multi-dimensional CdII coordination architectures based on flexible bis(benzimidazole) ligands: Diversity of their coordination geometries and fluorescent properties // *J. Mol. Struct.* – 2012. – V. 1020. – P. 134–141.
99. Hao, J.-M., Zhao, Y.-N., Yang, R., Cui, G.-H., Self-assembly of three d10 metal coordination polymers based on a flexible bis(2-methylbenzimidazole) and dicarboxylate co-ligands // *J. Mol. Struct.* – 2014. – V. 1070, No. 1. – P. 58–64.
100. Guo, H., Yan, Y., Wang, N., Guo, X., Zheng, G., Qia, Y., A series of entangled coordination polymers assembled by a V-shaped bisimidazole ligand and various dicarboxylic acids: synthesis, characterization and luminescence properties // *CrystEngComm.* – 2015. – V. 17, No. 34. – P. 6512–6526.

101. Llabres-Campaner, P. J., Pitarch-Jarque, J., Ballesteros-Garrido, R., Abarca, B., Ballesteros, R., García-España, E., Bicyclo[2.2.2]octane-1,4-dicarboxylic acid: Towards transparent metal-organic frameworks // Dalton Trans. – 2017. – V. 46, No. 23. – P. 7397–7402.
102. Yin, J., Yang, H., Fei, H., Robust, Cationic Lead Halide Layered Materials with Efficient Broadband White-Light Emission // Chem. Mater. – 2019. – V. 31, No. 11. – P. 3909–3916.
103. Wang, X.-L., Sui, F.-F., Lin, H.-Y., Liu, G.-C., Various pH-Dependent Copper(II) coordination architectures constructed from N,N'-Di(3-pyridyl)succinamide and two different dicarboxylates // Aust. J. Chem. – 2015. – V. 68, No. 7. – P. 1076–1083.
104. Wang, X.-L., Chen, N.-L., Liu, G.-C., Luan, J., Qu, Y., Effect of dicarboxylates with different rigidity and length on crystal structures of cobalt(II) complexes derived from a semi-rigid tri-pyridyl-bis-amide ligand // Transit. Met. Chem. – 2014. – V. 39, No. 6. – P. 681–690.
105. Wu, X., Liu, G., Wang, X., Shao, J., Lin, H., Wang, X., Three Ni(II) coordination polymers with various architectures based on asymmetric bis-pyridyl-amide and polycarboxylates: Syntheses, structures and properties // Chem. Res. Chin. Univ. – 2016. – V. 32. – P. 719–724.
106. Wang, X.-L., Chen, N.-L., Liu, G.-C., Lin, H.-Y., Zhang, J.-W., Structural influencing factors on ZnII/CdII coordination polymers based on tri-pyridyl-bis-amide: Assembly, structures, fluorescent sensing and selective photocatalysis // Eur. J. Inorg. Chem. – 2015. – V. 2015, No. 11. – P. 1924–1940.
107. Wang, J., Wan, J., Ma, Y., Wang, Y., Pua, M., Guan, Z., Metal-organic frameworks MIL-88A with suitable synthesis conditions and optimal dosage for effective catalytic degradation of Orange G through persulfate activation // RSC Adv. – 2016. – V. 6, No. 113. – P. 112502–112511.
108. Das, D., Biradha, K., Luminescent Coordination Polymers of Naphthalene Based Diamide with Rigid and Flexible Dicarboxylates: Sensing of Nitro Explosives, Fe(III) Ion, and Dyes // Cryst. Growth Des. – 2018. – V. 18, No. 6. – P. 3683–3692.
109. Macreadie, L. K., Mensforth, E. J., Babarao, R., Konstas, K., Telfer, S. G., Doherty, C. M., Tsanaktsidis, J., Batten, S. R., Hill, M. R CUB-5: A Contoured Aliphatic Pore Environment in a Cubic Framework with Potential for Benzene Separation Applications // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – V. 141, No. 9. – P. 3828–3832.

110. Idrees, K. B., Chen, Z., Zhang, X., Rasel Mian, M., Drout, R. J., Islamoglu, T., Farha, O. K., Tailoring Pore Aperture and Structural Defects in Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks for Krypton/Xenon Separation // *Chem. Mater.* – 2020. – V. 32, No. 9. – P. 3776–3782.
111. Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K. P., A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130, No. 42. – P. 13850–13851.
112. Shearer, G. C., Chavan, S., Bordiga, S., Svelle, S., Olsbye, U., Lillerud, K. P., Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal-Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis // *Chem. Mater.* – 2016. – V. 28, No. 11. – P. 3749–3761.
113. Lannoeye, J., Van de Voorde, B., Bozbiyik, B., Reinsch, H., Denayer, J., De Vos, D., An aliphatic copper metal-organic framework as versatile shape selective adsorbent in liquid phase separations // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2016. – V. 226. – P. 292–298.
114. Kurmoo, M., Kumagai, H., Hughes, S. M., Kepert, C. J., Reversible Guest Exchange and Ferrimagnetism ($T_c = 60.5$ K) in a Porous Cobalt(II)-Hydroxide Layer Structure Pillared with trans-1,4-Cyclohexanedicarboxylate // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42, No. 21. – P. 6709–6722.
115. Bueken, B., Vermoortele, F., Cliffe, M. J., Wharmby, M. T., Foucher, D., Wieme, J., Vanduyfhuys, L., Martineau, C., Stock, N., Taulelle, F., Van Speybroeck, V., Goodwin, A. L., De Vos, D., A Breathing Zirconium Metal-Organic Framework with Reversible Loss of Crystallinity by Correlated Nanodomain Formation // *Chem. Eur. J.* – 2016. – V. 22, No. 10. – P. 3264–3267.
116. Reinsch H., De Vos D., Structures and properties of gallium-MOFs with MIL-53-topology based on aliphatic linker molecules // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2014. – V. 200. – P. 311–316.
117. Reinsch, H., Benecke, J., Etter, M., Heidenreich, N., Stock, N., Combined: In - And ex situ studies of pyrazine adsorption into the aliphatic MOF Al-CAU-13: Structures, dynamics and correlations // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46, No. 5. – P. 1397–1405.
118. CrysAlisPro 1.171.38.46. Rigaku Oxford Diffraction: The Woodlands, TX, USA, 2015
119. Kabsch, W. XDS // *Acta Crystallogr. Sect. D.* – 2010. – V. 66. – P. 125–132.

120. Sheldrick, G. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. Sect. A.* – 2015. – V. 71, No. 1. – P. 3–8.
121. Sheldrick, G. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C.* – 2015. – V. 71, No. 1. – P. 3–8.
122. Spek, A. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors // *Acta Crystallogr. Sect. C.* – 2015. – V. 71, No. 1. – P. 9–18.
123. Thirumurugan, A., Avinash, M.B., Rao, C.N.R., 1, 2-, 1, 3- and 1, 4-Cyclohexanedicarboxylates of Cd and Mn with chain and layered structures // *Dalton Trans.* – 2006. – No. 1. – 221–228.
124. Yoon, M., Sun, H.-J., Lee, D.-H., Park, G., Synthesis and Structure of a 3-D Metal-Organic Framework, $[\text{Cd}_2(1,4\text{-cyclohexanedicarboxylate})_2\cdot\text{DMF}]$, Comprising Unusual Two Different Ligand Conformations // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2012. – V. 33, No. 9. – 3111–3114.
125. Zhang, W.-Z., Yuan, X.-H., Poly[di- $[\mu\text{-cis-cyclo-hexane-1,4-dicarboxyl-ato-}[\mu\text{-trans-cyclo-hexane-1,4-dicarboxyl-ato-bis-}[\text{dipyrido}[3,2\text{-a:}2',3'\text{-c]phenazine}]$ trimanganese(II)] // *Acta Crystallogr. Sect. E.* – 2008. – V. 64. – P. m781–m782.
126. Xu, Z.-L., Xe, Y., Ma, S., Wang, X.-Y., Three manganese(II) coordination polymers based on 1,10-phenanthroline derivatives and mono-, bi-, or trimetallic cores // *Transit. Met. Chem.* – 2011. – V. 36. – P. 585–591.
127. Sapchenko, S. A., Saparbaev, E. S., Samsonenko, D. G., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P., Synthesis, structure, and properties of a new layered coordination polymer based on zinc(II) carboxylate // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2013. – V. 39. – P. 549–552.
128. Saparbaev, E. S., Sapchenko, S. A., Samsonenko, D. G., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P., Synthesis, structure, and luminescent properties of layered coordination polymer based on cadmium(II) 2,5-furandicarboxylate // *Russ. Chem. Bull.* – 2015. – V. 64. – P. 613–617.
129. Sapchenko, S. A., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P., Cage amines in the metal-organic frameworks chemistry // *Pure Appl. Chem.* – 2017. – V. 89. – P. 1049–1064.
130. Tranchemontagne, D. G., Mendoza-Cortés, J. L., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M., Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38, No. 5. – P. 1257–1283.

131. Мешкова, С. Б., Полуэктов, Н. С., Толикова, З. М., Дашелкович, М. М., Гадолиниевый излом в ряду трехвалентных лантаноидов // Координационная химия. – 1986. – Т. 12, № 4. – С. 481 – 484.
132. Rao, K. P., Thirumurugan, A., Rao, C. N. R., Lamellar and Three-Dimensional Hybrid Compounds Formed by Cyclohexene- and Cyclohexanedicarboxylates of Pb, La, and Cd // Chem. Eur. J. – 2007. – V. 13, No. 11. – 3193–3201.
133. Demakov, P.A., Sapchenko, S.A., Samsonenko, D.G., Dybtsev, D.N., Fedin, V.P., Gadolinium Break in a Series of Three-Dimensional trans-1,4-Cyclohexane Dicarboxylates of Rare Earth Elements // J. Struct. Chem. – 2019. – V. 60, No. 5. – 815–822.
134. Yu, M., Liu, S.-X., Xie, L.-H., Cao, R.-G., Ren, Y.-H., Poly[tetra-aqua-bis(μ 4-cyclo-hexane-1,4-dicarboxyl-ato-[κ]6O:O,O':O":O",O''')hemi(μ 2-cyclo-hexane-1,4-dicarboxyl-ato-[κ]2O:O')hemi(μ 2-cyclo-hexane-1,4-dicarboxyl-ato-[κ]4O,O':O",O''')dipraseodymium(III)] // Acta Crystallogr. Sect. E. – 2007. – V. 63. – P. m1889–m1890.
135. Lu, J., Bi, W.-H., Xiao, F.-X., Batten, S. R., Cao, R., Lanthanide Coordination Polymers Constructed from Infinite Rod-Shaped Secondary Building Units and Flexible Ligands // Chem. Asian J. – 2008. – V. 3, No. 3. – 542–547.
136. Janiak, C., A Critical Account on p-p Stacking in Metal Complexes With Aromatic Nitrogen-containing Ligands // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – No. 21. – P. 3885–3896.
137. Sun, F.-X., Zhu, G.-S., Fang, Q.-R., Qiu, S.-L., A novel 3D metal-organic framework with the pcu topology constructed from 1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]octane-N,N'-dioxide // Inorg. Chem. Comm. – 2007. – V. 10, No. 6. – P. 649–651.
138. Zheng, B., Luo, J., Wang, F., Peng, Y., Li, G., Huo, Q., Liu, Y., Synthesis, Structure, and Gas Sorption Studies of a Three-Dimensional Metal–Organic Framework with NbO Topology // Gryst. Growth. Des. – 2013. – V. 13, No. 8. – 3405–3409.
139. Chen, L., Ji, Q., Wang, X., Pan, Q., Cao, X., Xu, G., Two novel metal–organic coordination polymers based on ligand 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane N,N'-dioxide with phase transition, and ferroelectric and dielectric properties // CrystEngComm. – 2017. – V. 19, No. 39. – P. 5907–5914.
140. Long, D.-L., Blake, A. J., Champness, N. R., Schröder, M., Lanthanide coordination frameworks of 4,4'-bipyridine-N,N'-dioxide // Chem. Commun. – 2000. – No. 15. – 1369–1370.

141. Long, D.-L., Blake, A. J., Champness, N. R., Wilson, C., Schroder, M., Unprecedented Seven- and Eight-Connected Lanthanide Coordination Networks // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40, No. 13. – P. 2443–2447.
142. Long, D.-L., Hill, R. J., Blake, A. J., Champness, N. R., Hubberstey, P., Wilson, C., Schröder, M., Anion Control over Interpenetration and Framework Topology in Coordination Networks Based on Homoleptic Six-Connected Scandium Nodes // *Chem. Eur. J.* – 2005. – V. 11, No. 5. – P. 1384–1391.
143. Demakov, P. A.; Romanov, A. S.; Samsonenko, D. G.; Dybtsev, D. N.; Fedin, V. P., Synthesis and structure of manganese(ii) coordination polymers with 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octaneN, N'-dioxide: solvent and template effects // *Russ. Chem. Bull.* – 2020. – V. 69, No. 8. – P. 1511–1519.
144. Demakov, P. A., Yudina, Yu. A., Samsonenko, D. G., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P., CRYSTAL STRUCTURE OF ZINC COORDINATION POLYMERS BASED ON 1,4-DIAZABICYCLO[2.2.2]OCTANE N,N'-DIOXIDE: EFFECT OF HYDROPHOBICITY OF CARBOXYLATE LIGANDS // *J. Struct. Chem.* – 2021. – V. 62. – P. 403–411.
145. Bushuev, M.B., Virovets, A.V., Garcia, Y., Gieck, C., Sheludyakova, L.A., Ikorskii, V.N., Tremel, W., Gütllich, P., Lavrenova, L.G., Mononuclear coordination compounds based on a novel chelating triazole ligand: 1-vinyl-3-acetylamino-1,2,4-triazole // *Polyhedron.* – 2002. – V. 21, No. 8. – P. 797–804.
146. Demakov, P.A. Bogomyakov, A.S., Urlukov, A.S., Andreeva, A.Y., Samsonenko, D.G., Dybtsev, D.N., Fedin, V.P. Transition Metal coordination polymers with trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate: Acidity-controlled synthesis, structures and properties // *Materials.* – 2020. – V.13, No. 2. – P. 486.
147. Sopianik, A. A., Zorina-Tikhonova, E. N., Kiskin, M. A., Samsonenko, D. G., Kovalenko, K. A., Sidorov, A. A., Eremenko, I. L., Dybtsev, D. N., Blake, A. J., Argent, S. P., Schröder, M., Fedin, V. P., Rational Synthesis and Investigation of Porous Metal–Organic Framework Materials from a Preorganized Heterometallic Carboxylate Building Block // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56, No. 3. – P. 1599–1608.
148. Demakov, P. A., Sapchenko, S. A., Samsonenko, D. G., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P., Coordination polymers based on zinc(ii) and manganese(ii) with 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid // *Russ. Chem. Bull.* – 2018. – V. 67, No. 3. – P. 490–496.
149. Demakov, P.A., Poryvaev, A.S., Kovalenko, K.A., Samsonenko, D.G., Fedin, M.V., Fedin, V.P., Dybtsev, D.N., Structural Dynamics and Adsorption Properties of the

Breathing Microporous Aliphatic Metal–Organic Framework // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59, No. 21. – P. 15724–15732.

150. Reiher, M., Brehm, G., Schneider, S., Assignment of Vibrational Spectra of 1,10-Phenanthroline by Comparison with Frequencies and Raman Intensities from Density Functional Calculations // *J. Phys. Chem. A* – 2004. – V. 108, No. 5. – P. 734–742.

151. Krishnan, K., Plane, R. A., Raman And Infrared Spectra of o-Phenanthroline and Its Complexes with Zn(II) and Hg(II) // *Spectrochim. Acta. A.* – 1969. – V 25, No. 4. – 831–837.

152. Thornton, D. A., Watkins, G. M., THE INFRARED SPECTRA (4000-50 cm⁻¹) OF COMPLEXES OF 2,2'-BIPYRIDINE, 1,10-PHENANTHROLINE AND THEIR PERDEUTERATED ANALOGUES WITH METAL(II) PERCHLORATES OF THE FIRST TRANSITION SERIES // *J. Coord. Chem.* – 1992. – V. 25, No. 4. – 299–315.

153. Mukuta, T., Fukazawa, N., Murata, K., Inagaki, A., Akita, M., Tanaka, S., Koshihara, S.-Y., Onda, K., Infrared Vibrational Spectroscopy of [Ru(bpy)₂(bpm)]²⁺ and [Ru(bpy)₃]²⁺ in the Excited Triplet State // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53, No. 5. – P. 2481–2490.

154. Wan, Y., Zhang, L., Jin L., Gao, S., Lu, S., High-Dimensional Architectures from the Self-Assembly of Lanthanide Ions with Benzenedicarboxylates and 1,10-Phenanthroline // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42, No 16. – P. 4985–4994.

155. Zhang, H.-B., Peng, Y., Shan, X.-C., Tian, C.-B., Lin, P., Du, S.-W. Lanthanide metal organic frameworks based on octahedral secondary building units: Structural, luminescent, and magnetic properties // *Inorg. Chem. Commun.* – 2011. – V. 14, No 7. – P. 1165–1169.

156. Sopianik, A. A., Kovalenko, K. A., Samsonenko, D. G., Barsukova, M. O., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P., Exceptionally effective benzene/cyclohexane separation using a nitro-decorated metal–organic framework // *Chem. Commun.* – 2020. – No. **56**, 8241–8244.

157. Lysova, A. A., Samsonenko, D. G., Dorovatovskii, P. V., Lazarenko, V. A., Khrustalev, V. N., Kovalenko, K. A., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P., Tuning the Molecular and Cationic Affinity in a Series of Multifunctional Metal–Organic Frameworks Based on Dodecanuclear Zn(II) Carboxylate Wheels // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141, No. 43. – 17260–17269.

158. Mukherjee, S., Manna, B., Desai, A. V., Yin, Y., Krishna, R., Babarao, R., Ghosh, S. K., Harnessing Lewis acidic open metal sites of metal–organic frameworks: the

foremost route to achieve highly selective benzene sorption over cyclohexane // Chem. Commun. –2016. – No. 52. – P. 8215–8218.

159. Mukherjee, S., Desai, A. V., Ghosh, S. K., Potential of metal–organic frameworks for adsorptive separation of industrially and environmentally relevant liquid mixtures // Coord. Chem. Rev. – 2018. – V. 367. – P. 82–126.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит коллектив лаборатории металл-органических координационных полимеров и всех соавторов за помощь в повседневной работе и обсуждении результатов. Отдельно автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Дыбцеву Данилу Николаевичу за помощь в формулировании целей и задач, обсуждении и подготовке публикаций. Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по физико-химической характеристике образцов. В заключение, автор глубоко признателен учителю химии Гимназии №1 Ю.В. Лапиной за не слишком строгое следование рамкам школьной программы, что позволило на раннем этапе обучения осознать удивительную внутреннюю красоту и упорядоченность этой науки.

ПРИЛОЖЕНИЕ

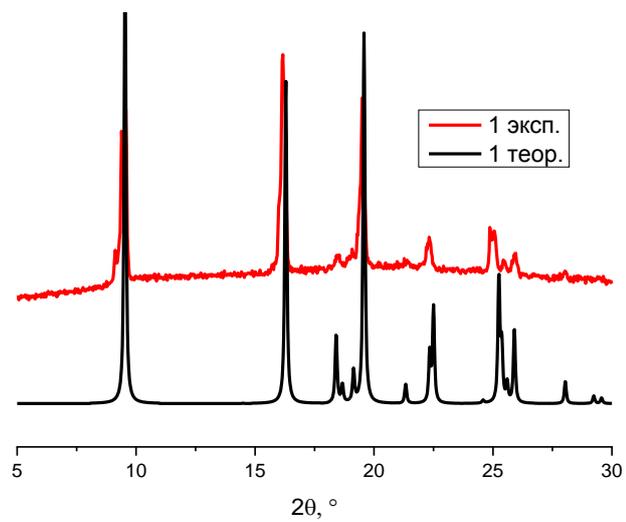


Рис. П1. Данные РФА соединения **1**.

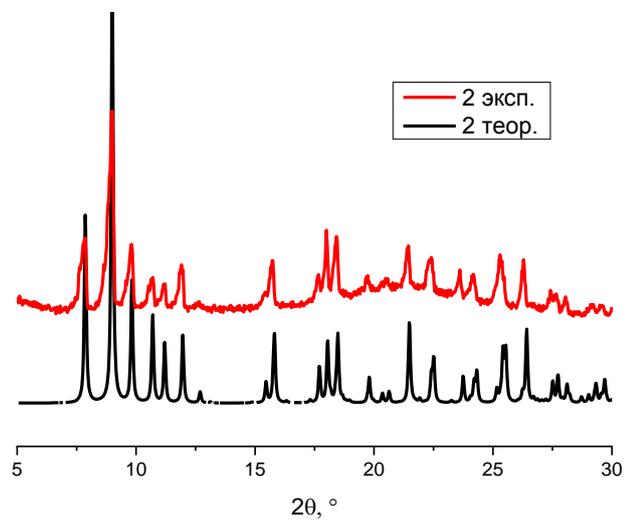


Рис. П2. Данные РФА соединения **2**.

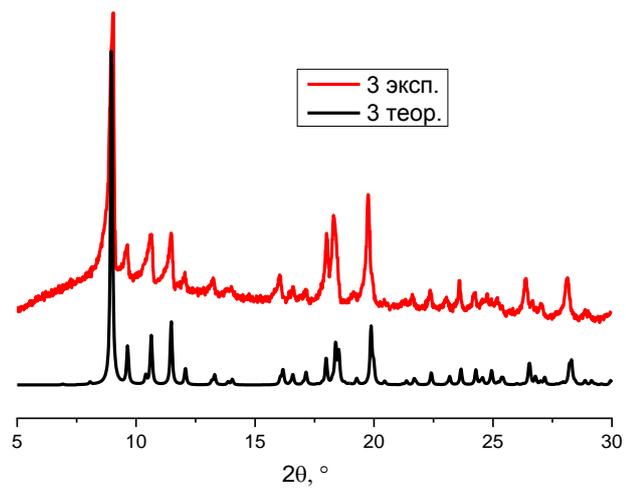


Рис. ПЗ. Данные РФА соединения 3.

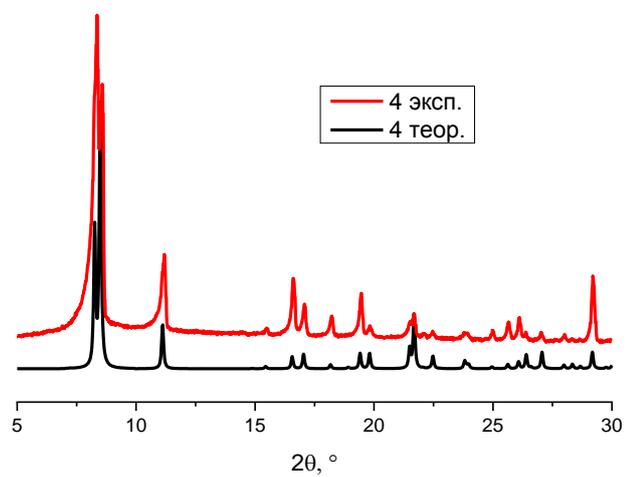


Рис. П4. Данные РФА соединения 4.

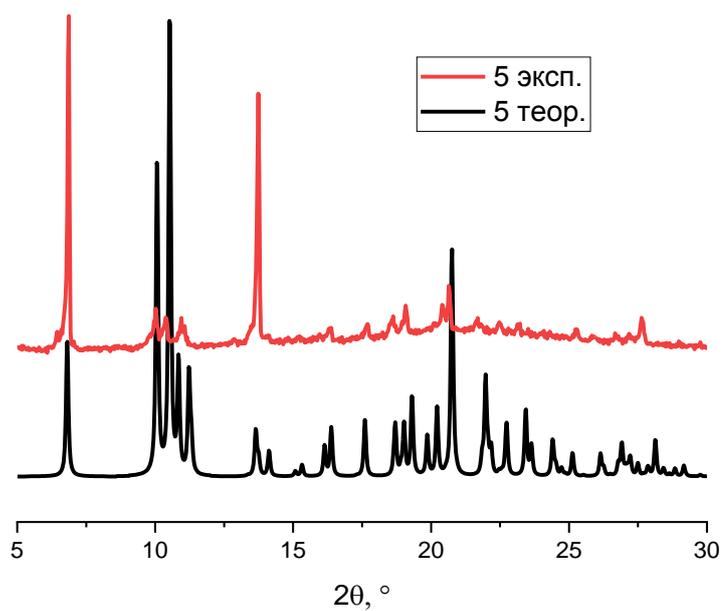


Рис. П5. Данные РФА соединения 5.

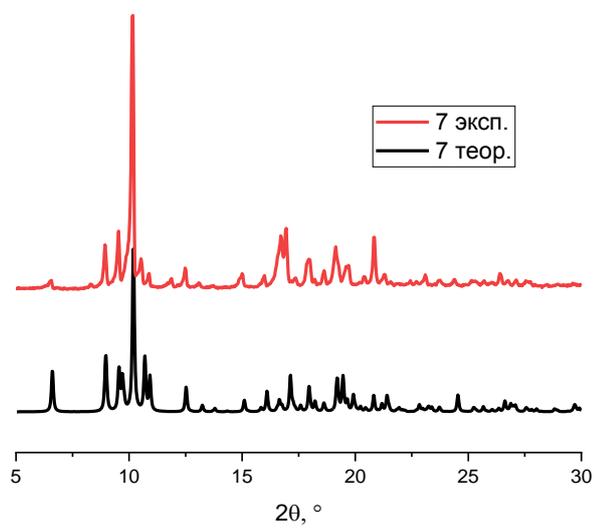


Рис. П6. Данные РФА соединения 7.

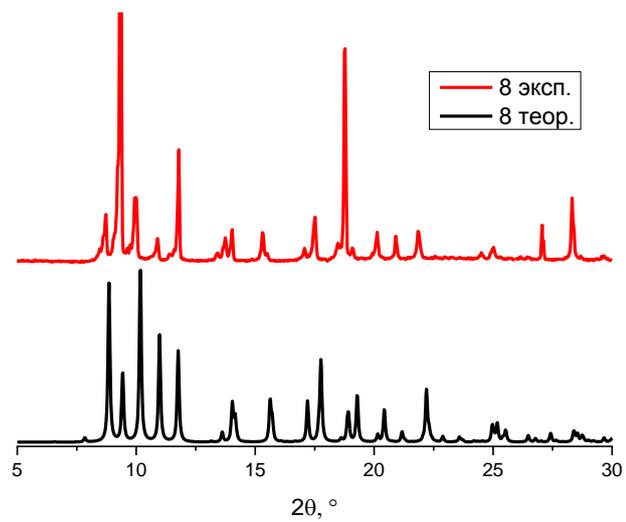


Рис. П7. Данные РФА соединения **8**.

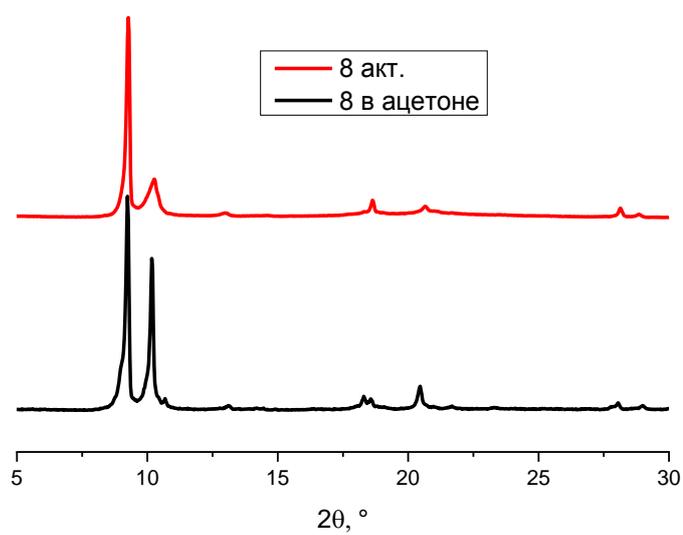


Рис. П8. Данные РФА соединения **8_{акт.}**

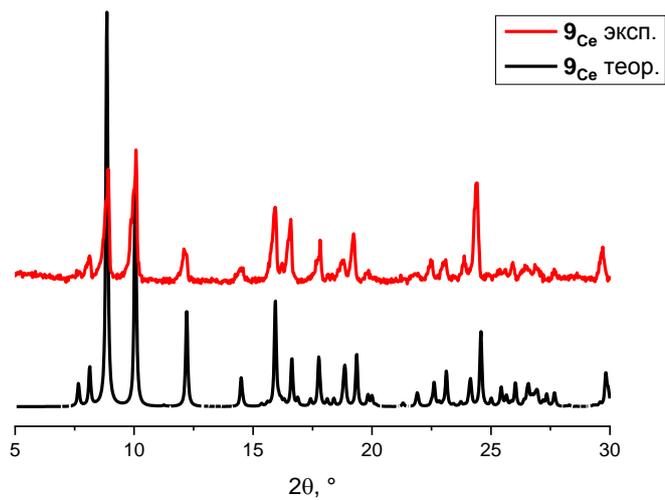


Рис. П9. Данные РФА соединения 9_{Ce} .

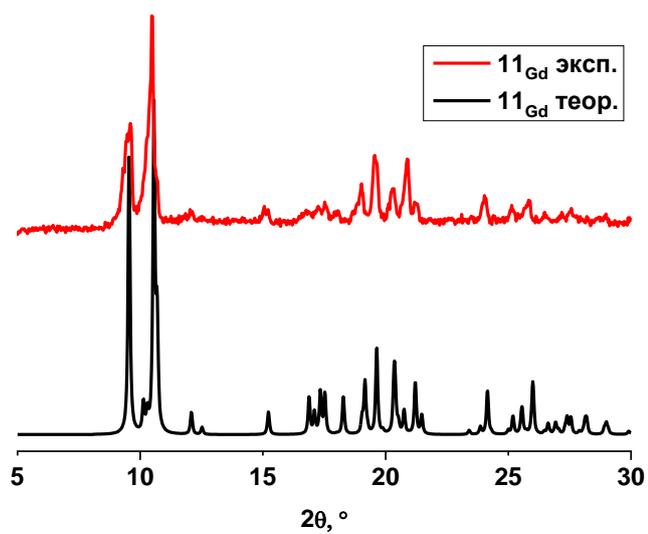


Рис. П10. Данные РФА соединения 11_{Gd} .

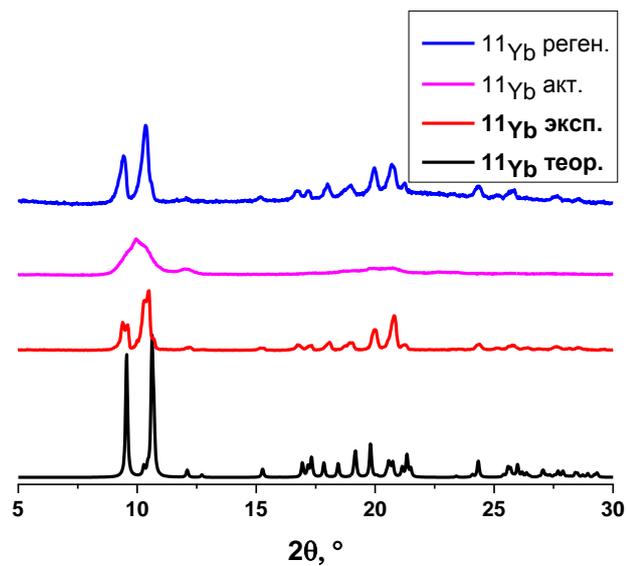


Рис. П11. Данные РФА соединения **11 γ b**, его активированной и регенерированной формы.

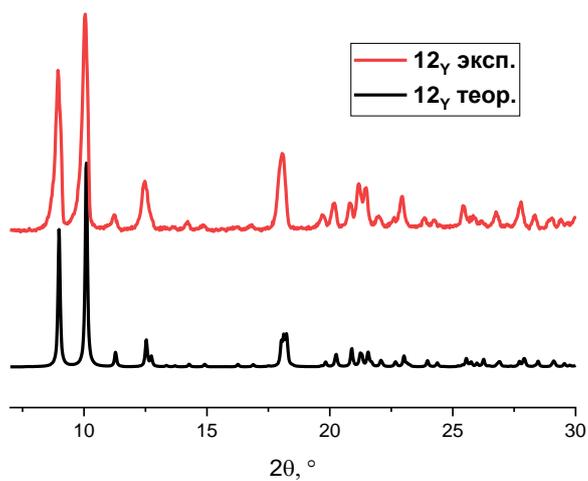


Рис. П12. Данные РФА соединения **12 γ** .

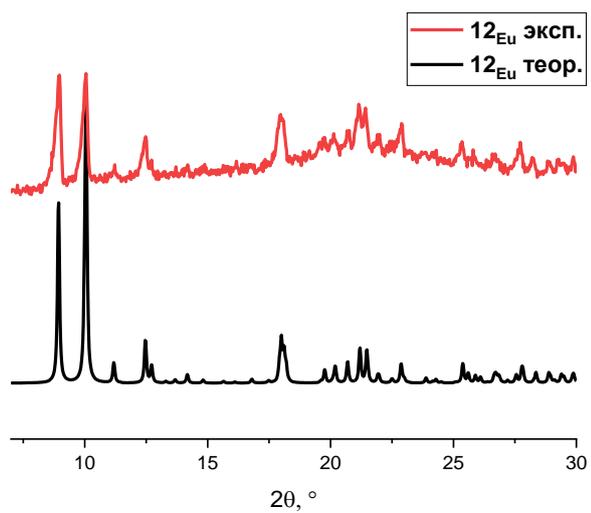


Рис. П13. Данные РФА соединения 12_{Eu} .

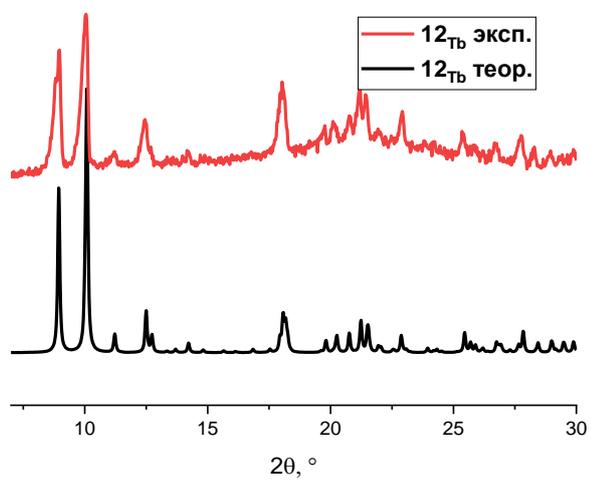


Рис. П14. Данные РФА соединения 12_{Tb} .

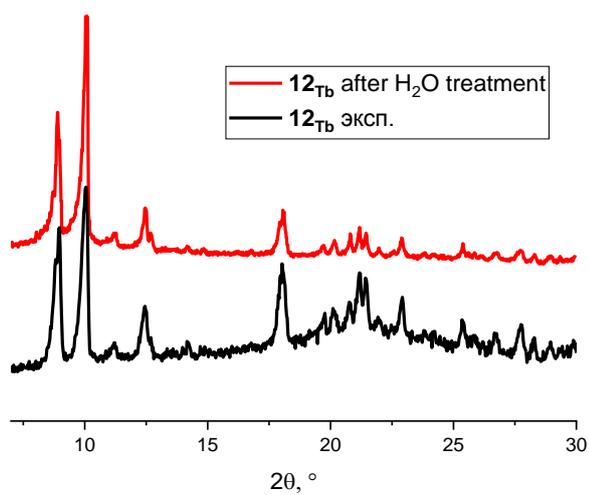


Рис. П15. Данные РФА соединения 12_{Tb} после выдерживания в водяном паре.

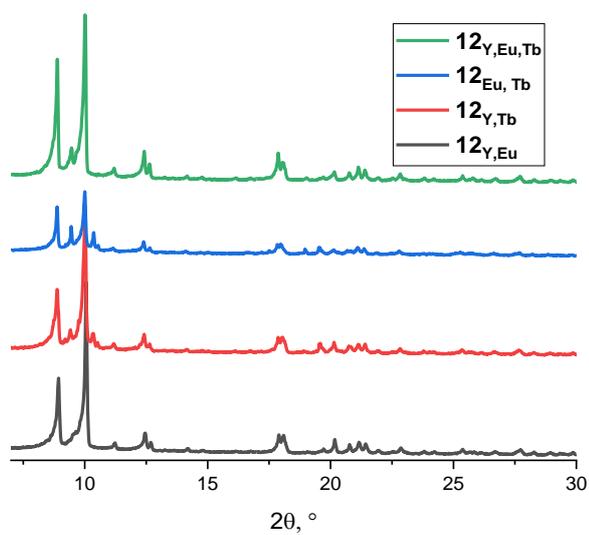


Рис. П16. Данные РФА смешаннометаллических образцов 12_{Ln} .

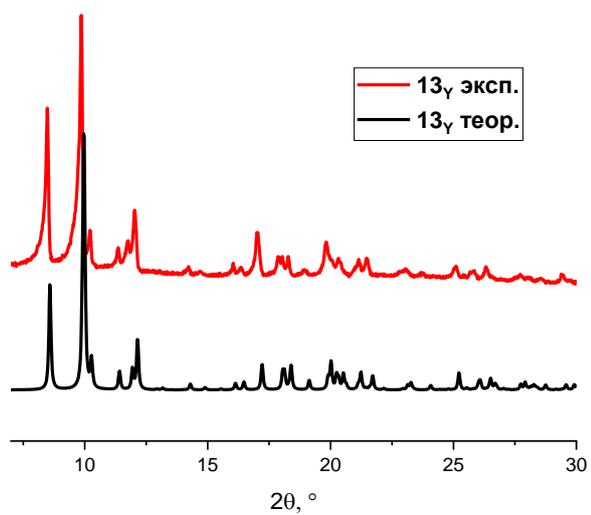


Рис. П17. Данные РФА соединения 13 γ .

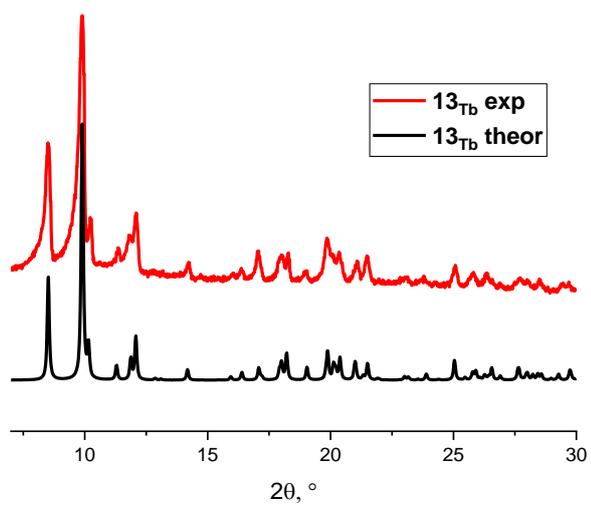


Рис. П18. Данные РФА соединения 13Еи.

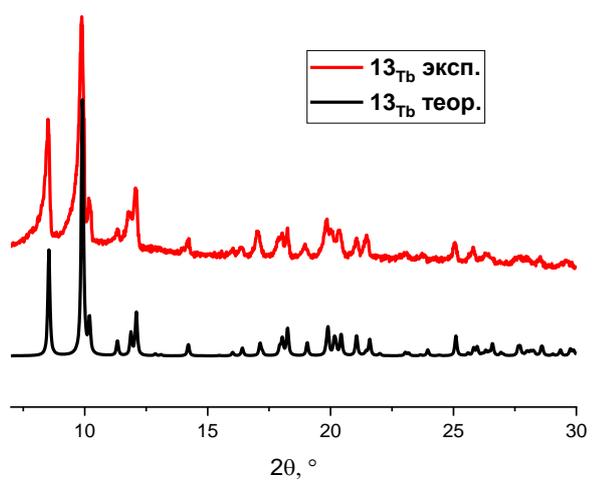


Рис. П19. Данные РФА соединения 13_{Tb}.

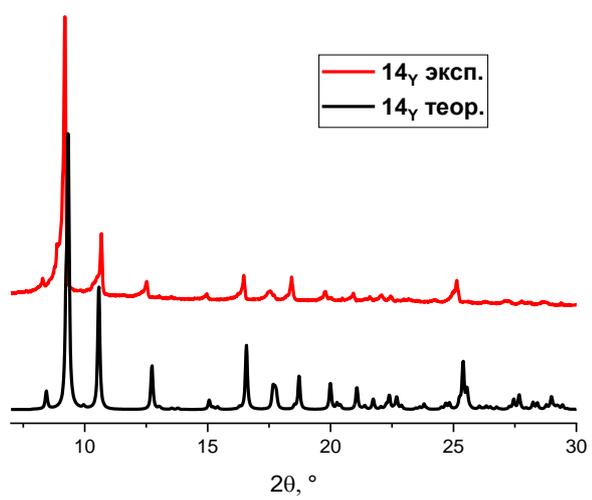


Рис. П20. Данные РФА соединения 14_γ.

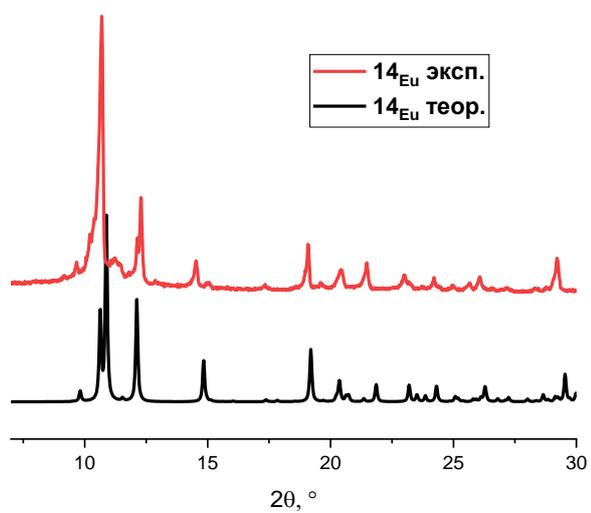


Рис. П21. Данные РФА соединения 14_{Eu}.

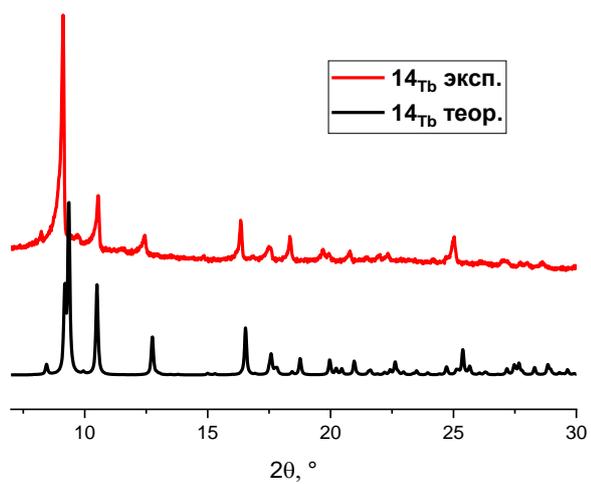


Рис. П22. Данные РФА соединения 14_{Tb}.

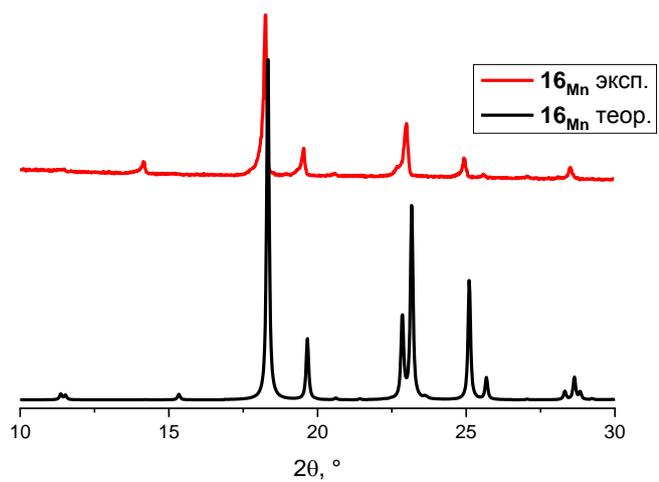


Рис. П23. Данные РФА соединения 16_{Mn}.

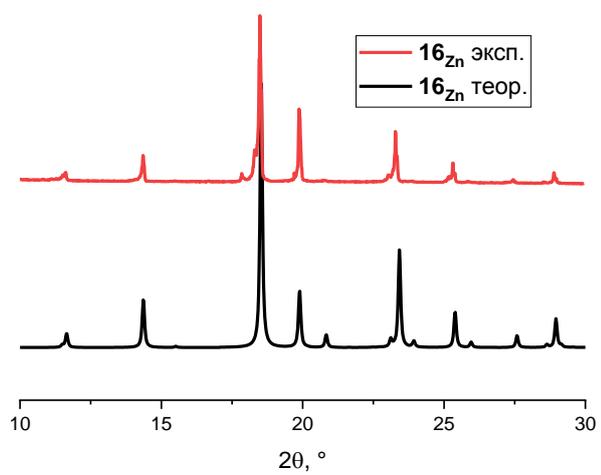


Рис. П24. Данные РФА соединения 16_{Zn}.

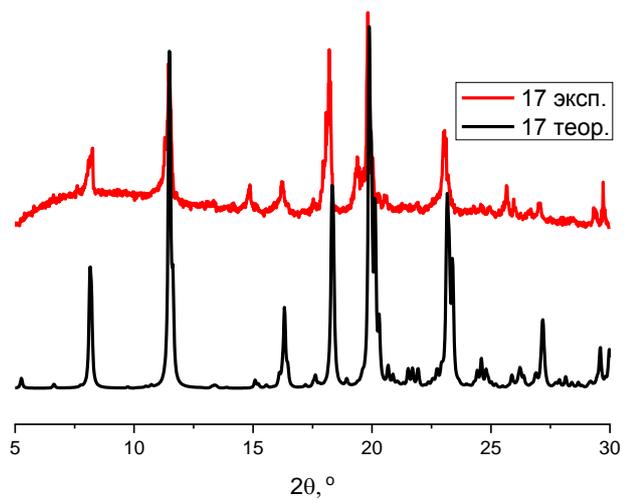


Рис. П25. Данные РФА соединения **17**.

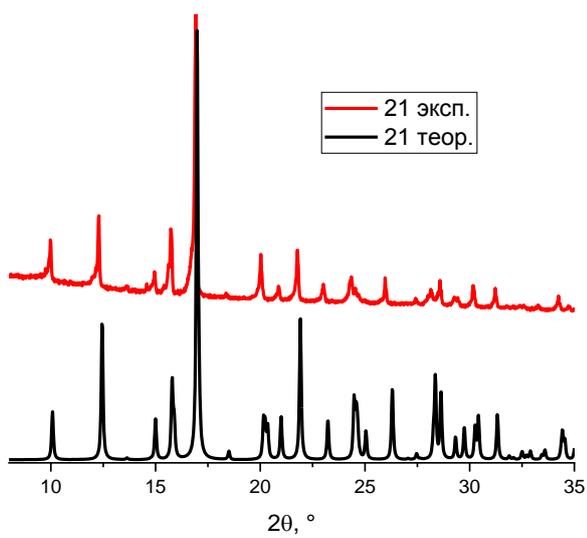


Рис. П26. Данные РФА соединения **21**.

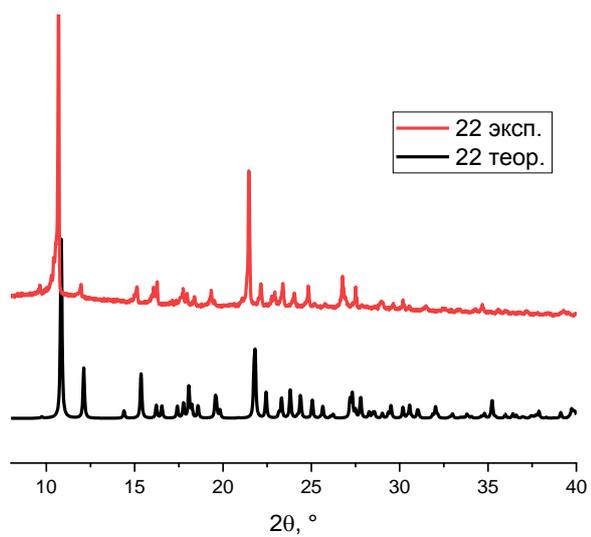


Рис. П27. Данные РФА соединения **22**.

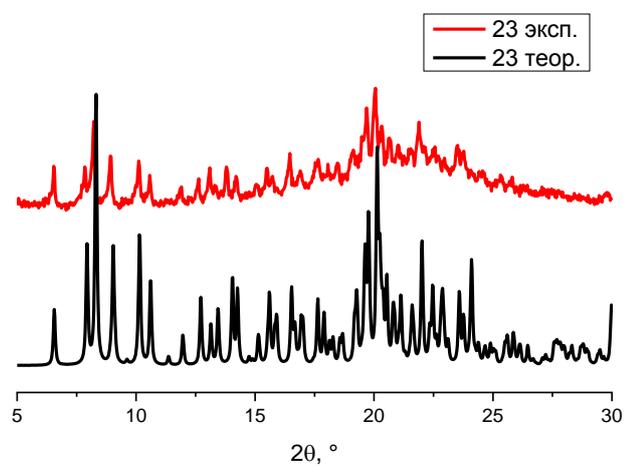


Рис. П28. Данные РФА соединения **23**.

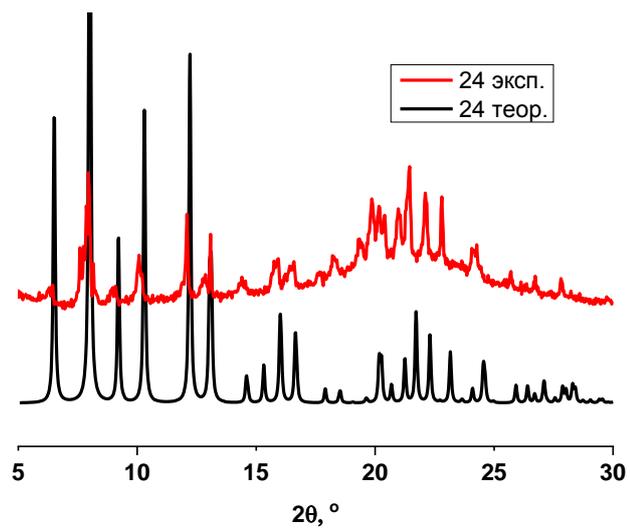


Рис. П29. Данные РФА соединения **24**.

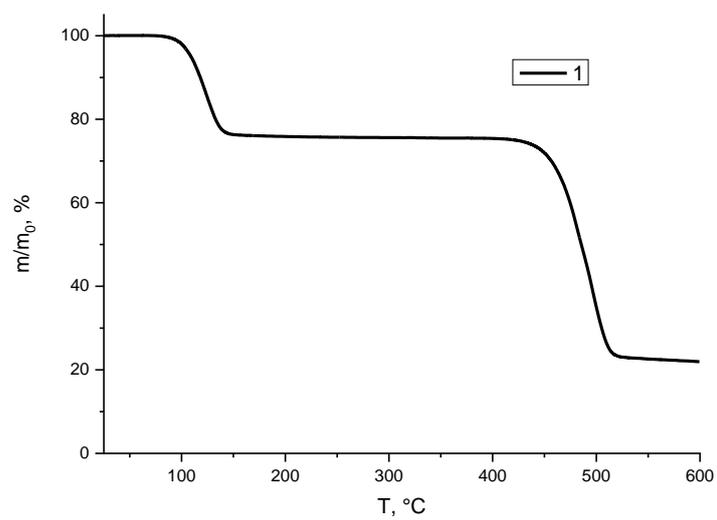


Рис. П30. Данные ТГА соединения **1**.

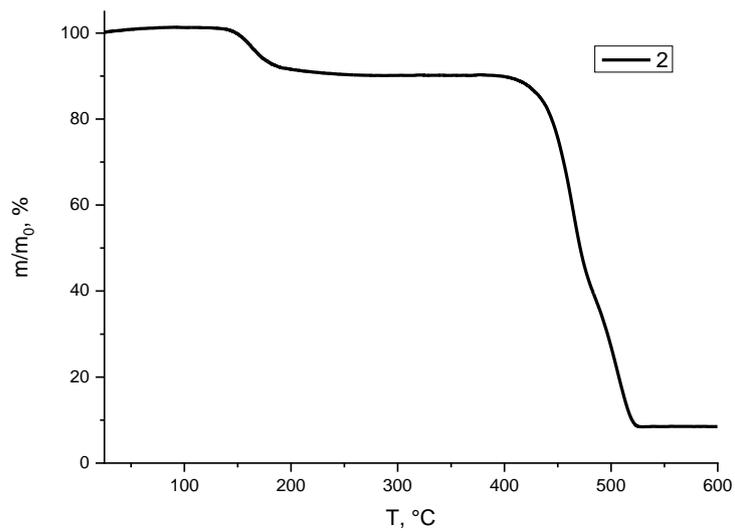


Рис. П31. Данные ТГА соединения **2**.

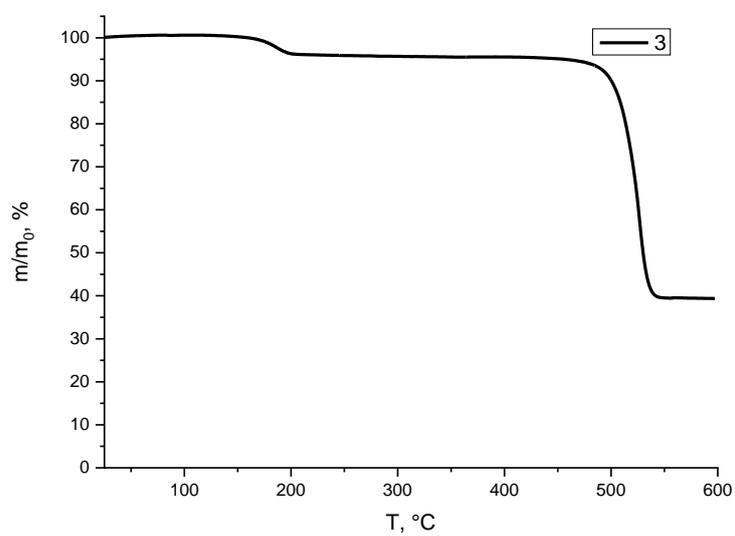


Рис. П32. Данные ТГА соединения **3**.

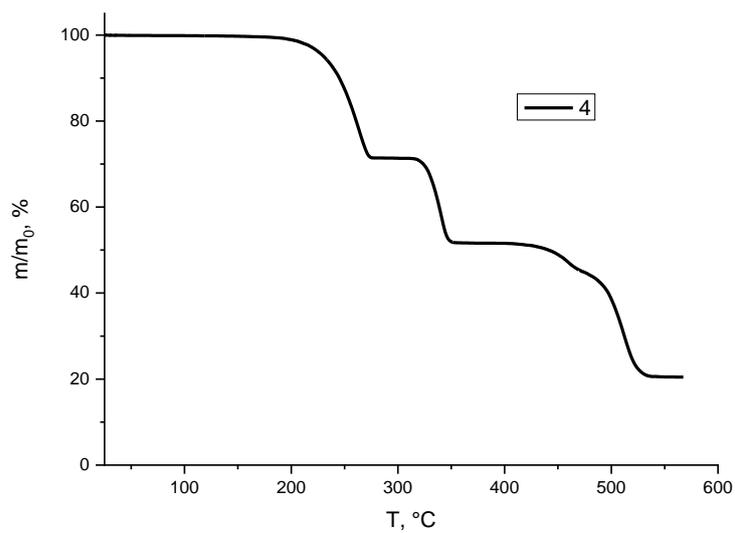


Рис. П33. Данные ТГА соединения **4**.

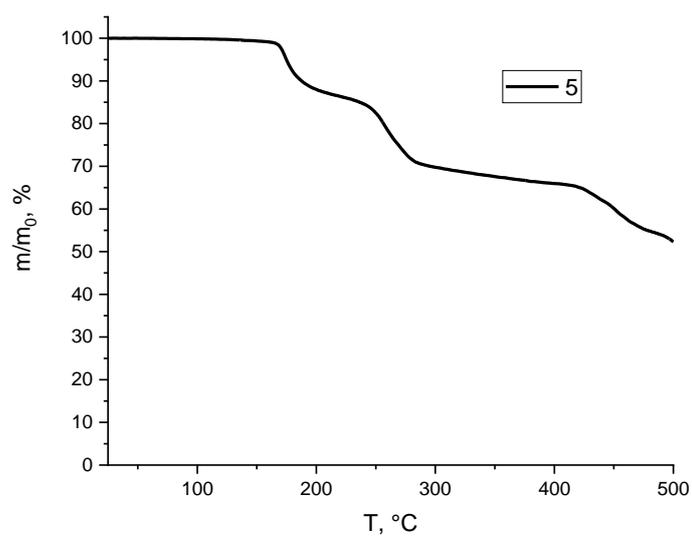


Рис. П34. Данные ТГА соединения **5**.

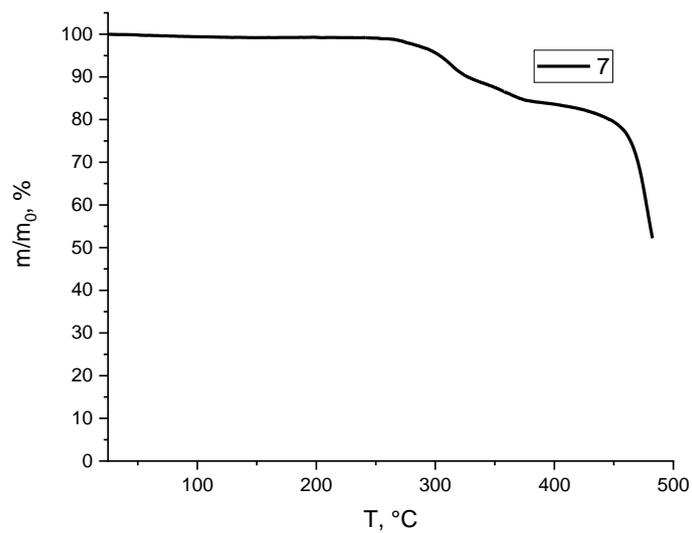


Рис. П35. Данные ТГА соединения **7**.

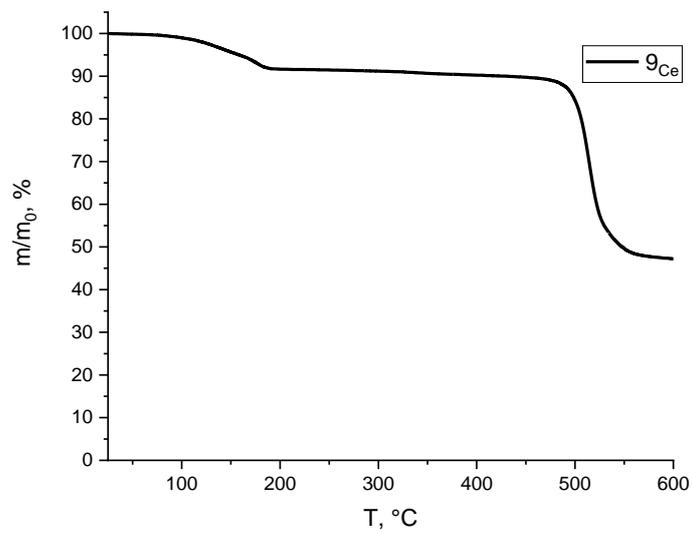


Рис. П36. Данные ТГА соединения **9_{Ce}**.

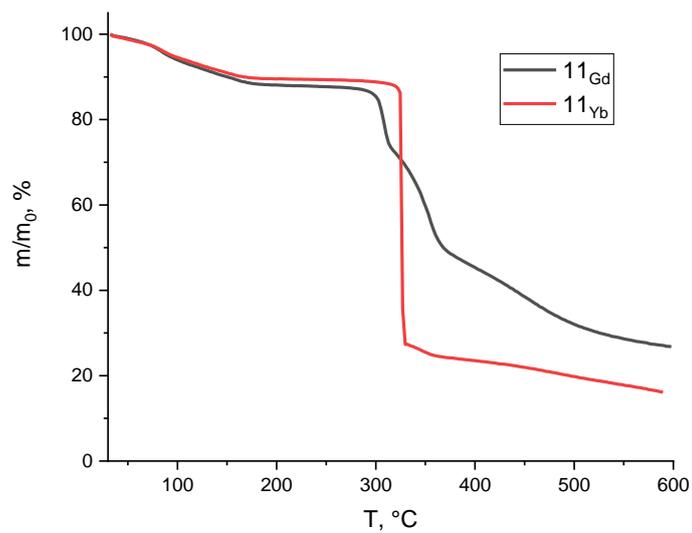


Рис. П37. Данные ТГА соединений **11_{Ln}**.

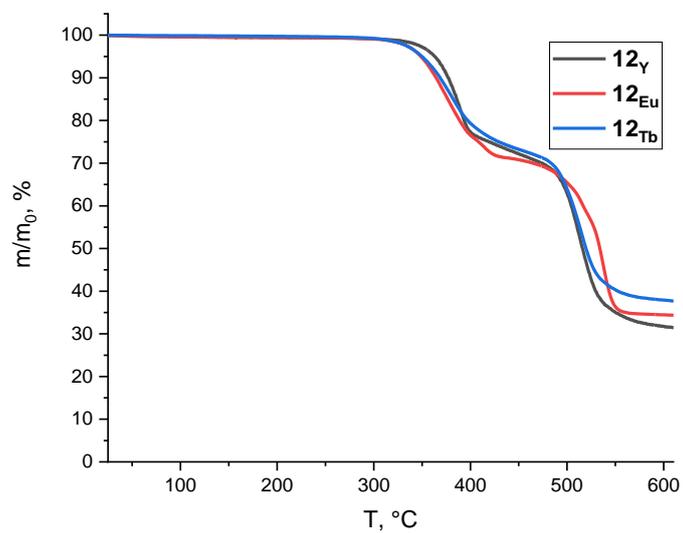


Рис. П38. Данные ТГА соединений **12_{Ln}**.

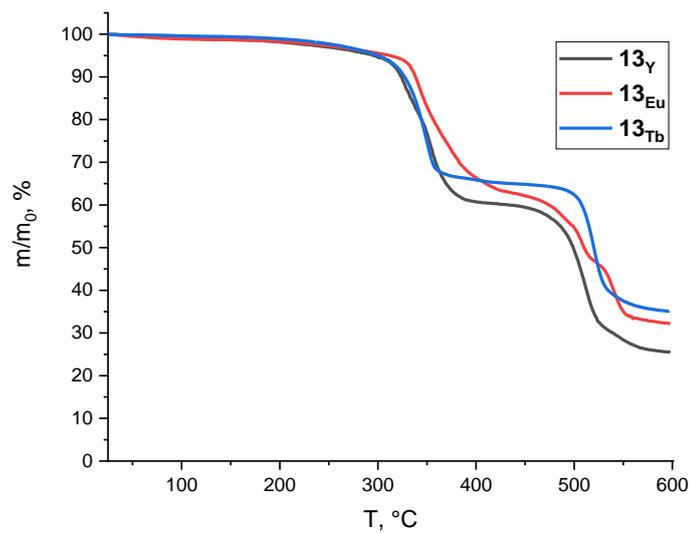


Рис. П39. Данные ТГА соединений 13_{Ln} .

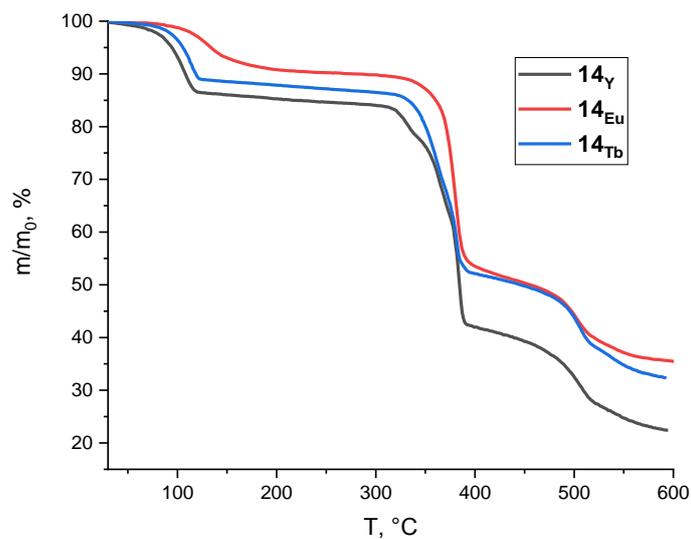


Рис. П40. Данные ТГА соединений 14_{Ln} .

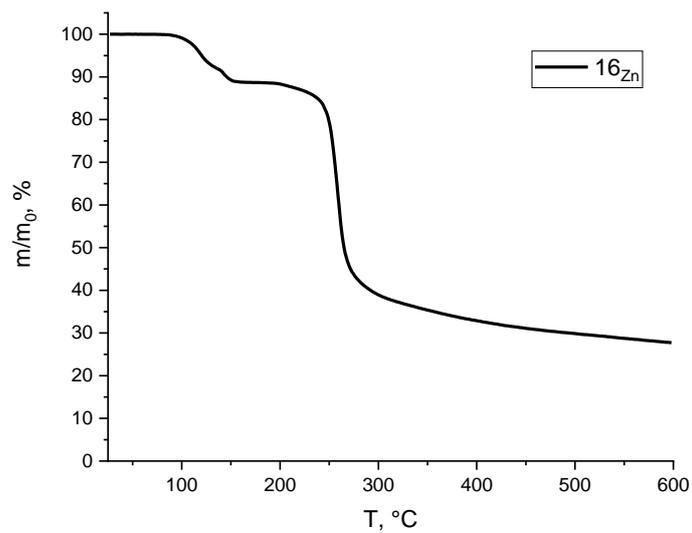


Рис. П41. Данные ТГА соединения **16_{Zn}**.

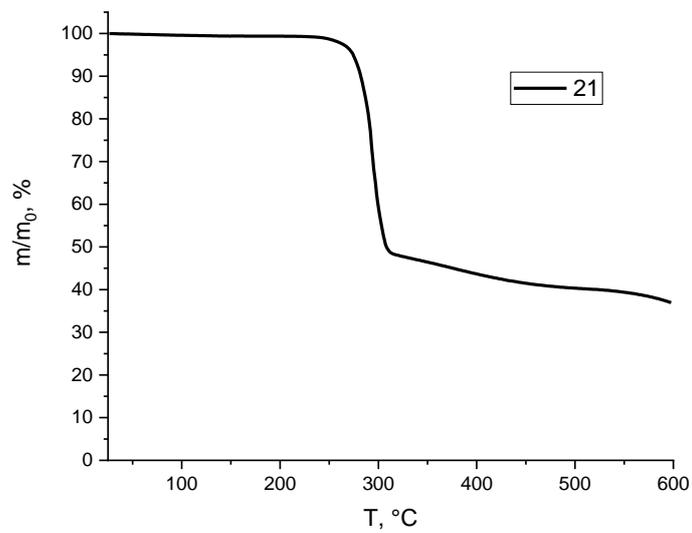


Рис. П42. Данные ТГА соединения **21**.

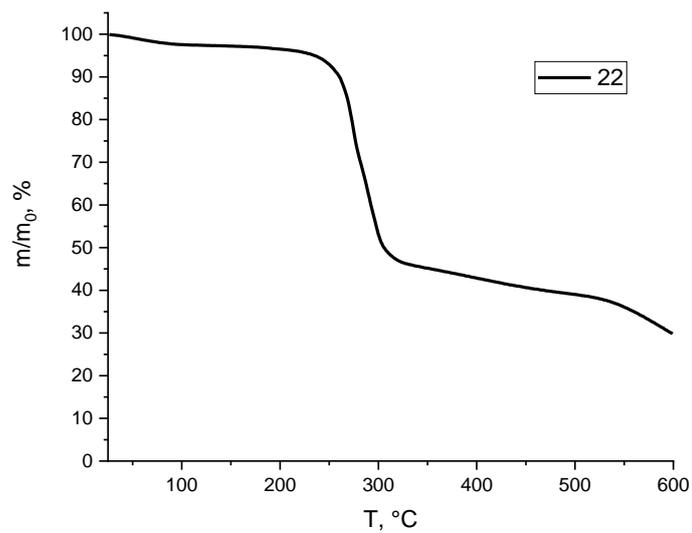


Рис. П43. Данные ТГА соединения **22**.

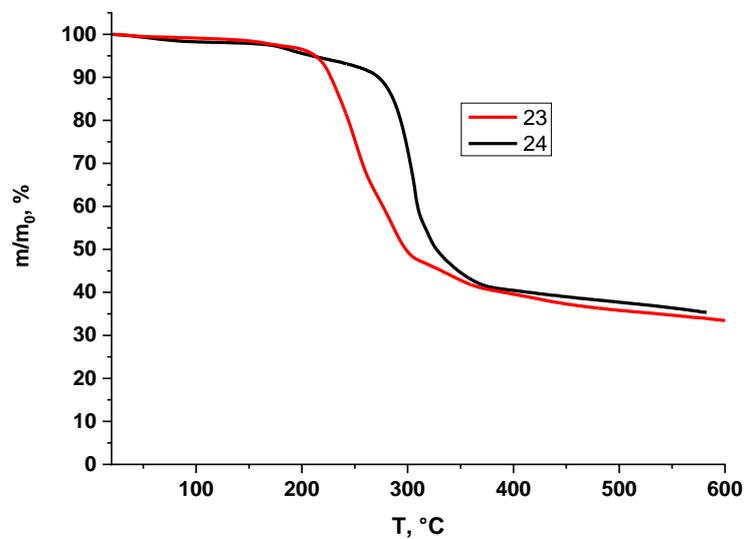


Рис. П44. Данные ТГА соединений **23** и **24**.