

УДК 541.6, 541.183

Влияние молекул-гостей на строение кристаллической решетки и характеристики пористой структуры координационных полимеров

С. В. Колотилов

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: svk001@mail.ru

Проанализировано влияние молекул-гостей, в том числе растворителя, на строение пористых координационных полимеров (ПКП) и, как следствие, на их сорбционные свойства. Высказано предположение, что природа растворителя может предопределять избирательность адсорбции ПКП только в том случае, когда растворитель действует как темплат при формировании такого полимера. В отличие от ПКП с жесткими кристаллическими решетками, характеристики пористой структуры ПКП с лабильными решетками и их сорбционные свойства существенно зависят от природы молекул-гостей.

Ключевые слова: пористые координационные полимеры, строение, сорбционные свойства, темплатный эффект, лабильность кристаллической решетки.

Интерес к пористым координационным полимерам (ПКП) обусловлен возможностями их использования для создания селективных сорбентов и катализаторов [1], а также активных элементов сенсоров (что обусловлено зависимостью спектральных или магнитных свойств таких систем от наличия и природы молекул-гостей в порах [2, 3]). ПКП в подавляющем большинстве случаев представляют собой пористые вещества с упорядоченной кристаллической структурой и характеризуются узким распределением пор по размеру. В то же время, в отличие от цеолитов или кремнеземных молекулярных сит, характеристики кристаллической решетки ПКП могут существенно зависеть от наличия молекул-гостей. Включение/удаление таких молекул-гостей, в том числе десольватация/ресольватация, часто приводит к обратимому изменению кристаллической решетки ПКП (так называемое «дыхание» ПКП [4, 5] и эффект раскрытия пор [6]). Таким образом, наличие молекул-гостей, в том числе растворителя, в порах ПКП существенно влияет на строение кристаллической решетки таких систем и характеристики их пористой структуры.

Взаимодействие ПКП с потенциальным адсорбатом может представлять собой классическую физическую адсорбцию, однако может быть подобным и хемосорбции. Необычная форма изотерм адсорбции различных субстратов пористыми координа-

ционными полимерами в ряде случаев может быть объяснена протеканием структурной перестройки каркаса сорбента по мере заполнения пор субстратом [7]. Часто высказывается предположение о том, что поглощение субстрата ПКП с лабильной кристаллической решеткой должно рассматриваться как процесс, обратный его десольватации, а молекулы-гости занимают позиции, которые были заняты молекулами растворителя, захваченными из реакционной смеси. Другими словами, кристаллическая решетка формируется таким образом, что ее полости адаптируются к определенному растворителю. Химическое строение молекул растворителя, характер их взаимодействия с каркасообразующими элементами ПКП в той или иной мере обуславливают проявление темплатирующего эффекта и, как следствие, могут предопределять сорбционную избирательность по отношению к молекулам веществ близкой к молекулам растворителя природы.

Цель настоящей работы заключается в определении на основе анализа описанных в литературе примеров влияния растворителя на строение кристаллической решетки и сорбционные свойства ПКП, в частности на возможность предопределения избирательности адсорбции разных субстратов такими веществами.

Выбор растворителя может быть критически важным для успешного выделения ПКП из смеси

реагентов, и растворитель так или иначе влияет на формирование определенной структуры из одинакового набора ионов металлов и лигандов. Как пример можно привести формирование $[Zn_4O(bdc)_3]_n$ ($bdc^{2-} = 1,4$ -бензолдикарбоксилат) при взаимодействии нитрата цинка с H_2bdc в смеси ДМФА и хлорбензола [8] или в диэтилформамиде (ДЭФА) [9], тогда как реакция этих же веществ в смеси ДЭФА и воды ведет к кристаллизации соединения $[Zn_3(OH)_2(bdc)_2 \cdot 2ДЭФА]_n$ [10]. Среди причин, которыми объясняется влияние растворителя на формирование определенного ПКП, можно отметить изменение растворимости исходных веществ и продукта реакции (особенно очевидное в случае, когда при образовании ПКП возможно перерастворение и переосаждение продуктов взаимодействия солей металлов и лигандов), изменение механизма «сборки» ПКП (особенно в случае, когда образование ПКП определяется кинетическими, а не термодинамическими факторами), а также темплатирующее действие растворителя [11].

В настоящее время опубликовано несколько работ, демонстрирующих возможность получения хиральных структур на основе нехиральных исходных веществ, что достигается благодаря темплатирующему действию хиральных растворителей [12, 13]. Так, синтез ПКП на основе бензолтрикарбоксилата и соли никеля(II) в присутствии хирального растворителя — ионной жидкости на основе 1-бутил-3-метилимидазолия L-аспартата — приводит к формированию хирального ПКП $[(BMIm)_2Ni(Hbtc)_2(H_2O)_2]_n$, в состав которого L-аспартат не входит ($H_3btc = 1,3,5$ -бензолтрикарбоновая кислота, $BMIm^+$ = катион 1-бутил-3-метилимидазолия) [13]. Логично предположить, что такие хиральные ПКП будут проявлять сорбционную избирательность по отношению к определенным оптическим изомерам, аналогично экспериментально доказанной селективности нанотрубок CdS, сформированных в присутствии хирального темплата, по отношению к оптическим изомерам аспарагиновой кислоты [14].

Однако, несмотря на важную роль растворителя в процессе формирования определенного ПКП, собственно наличие растворителя, как и других молекул-гостей, в порах ПКП с жесткими решетками на строение таких кристаллических решеток не влияет (стоит отметить, что это положение и является критерием отнесения таких ПКП к соединениям с жесткими решетками, а не к лабильным системам; тут речь идет о молекулах растворителя, которые не принимают участия в формировании полимера, т. е. не включаются в структуру ПКП как мостиковые лиганды). Предположение о существенном вкладе молекул-гостей в стабильность кристаллической

решетки ПКП такого типа представляется маловероятным и потому, что решетка ПКП в данном случае устойчива и после их полного удаления. Роль растворителя при формировании таких ПКП заключается, по-видимому, в направлении реакции по определенному пути, приводящему к некоторому локальному минимуму на зависимости свободной энергии системы ион металла — лиганд — дополнительные лиганды от состава и строения продукта взаимодействия (что не исключает темплатирующее действие растворителя, однако в большинстве случаев нет доказательств в пользу того, что растворитель в первую очередь выступает как темплат). Отметим, что большинство пористых координационных соединений (а может быть, и все) *a priori* не являются наиболее термодинамически устойчивыми фазами, которые можно «собрать» из определенного набора катионов и анионов, и они не превращаются в наиболее термодинамически стабильные фазы только из-за высокой энергии активации такого процесса. Однако после того, как ПКП с жесткой кристаллической решеткой сформировался, энергии адсорбции субстратов недостаточно для перегруппировки ионов металлов и лигандов и образования другого ПКП (хотя такой другой ПКП мог бы образоваться из тех же ионов металла и лигандов в растворе, если бы реакция с самого начала пошла бы по другому пути под влиянием растворителя другой природы).

При адсорбции в ПКП с жесткой структурой молекулы-гости заполняют центры связывания последовательно по мере уменьшения (по модулю) энергии связывания (при условии, что молекула-гость может подойти к центру связывания по размеру): первая молекула-гость занимает наиболее высокоэнергетический центр, следующая — второй по энергии и т. д. [15]. Очевидно, что порядок заполнения таких центров определяется величиной энергии взаимодействия с молекулой-гостем [15]. Такой порядок заполнения может быть одинаковым и для гостей разной природы, если особенности их пространственного строения (например, размер молекулы или ее геометрия) не препятствуют заполнению определенного центра связывания. В процессе сборки ПКП растворитель может играть определяющую роль в формировании центра связывания, но после удаления такого растворителя позиция, в которой он находился, должна рассматриваться как потенциальный центр связывания, универсальный для всех гостей, и оцениваться по критерию энергии связывания субстрата, а не истории формирования ПКП.

Как пример можно рассмотреть локализацию молекул-гостей в ПКП $[Zn_4O(bdc)_3]_n$. В этом координационном соединении предпочтительными центрами адсорбции являются позиции, находящиеся около

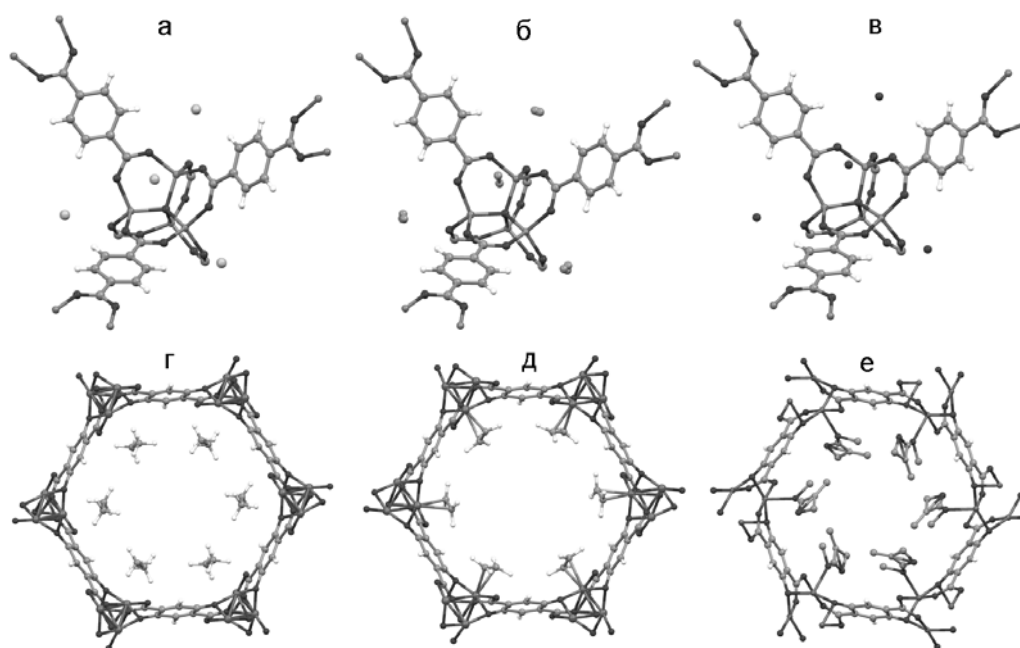


Рис. 1. Локализация молекул Ar (а), N₂ (б) и H₂O (в) около тетраэдерного блока Zn₄O(-CO₂)₆ в составе [Zn₄O(bdc)₃·9,94Ar]_n, [Zn₄O(bdc)₃·4,28N₂]_n и [Zn₄O(bdc)₃·3H₂O·7ДЭФА]_n соответственно и локализация молекул этана (з), этилена (д) и воды/ДМФА (е) в [Fe₂(Dhtp)·0,9C₂H₆]_n, [Fe₂(Dhtp)·2C₂H₄]_n и [Fe₂(Dhtp)·1,33H₂O·0,25ДМФА]_n соответственно (использованы кристаллографические данные, опубликованные в работах [16—19]).

ионов цинка в блоке Zn₄O(-CO₂)₆ (-CO₂ означает карбоксильную группу 1,4-бензолдикарбоксилата), а также позиции между тремя соседними карбоксильными группами (рис. 1), что определено путем локализации молекул-гостей азота, аргона и воды методом РСТА [16, 17]. На рисунке показаны только молекулы-гости, ближайšie к блоку Zn₄O(-CO₂)₆. Поскольку молекулы-гости разной природы (азот, аргон и вода) заполняют в [Zn₄O(bdc)₃]_n одинаковые центры, можно сделать вывод о том, что связывание адсорбированных молекул преимущественно в этих позициях происходит благодаря неспецифическим взаимодействиям (например, электростатическим диполь-дипольным или поляризационным взаимодействиям).

В роли высокоэнергетического центра связывания, который может рассматриваться как приближение к универсальному центру, может выступать координационно-ненасыщенный ион металла. Например, в ПКП [M₂(Dhtp)]_n (Dhtp²⁻ = 2,5-дигидрокси-1,4-фталят) у иона металла локализуются молекулы-гости разной природы, такие как этан, этилен [18], вода и ДМФА [19] или дейтерий [20] (рис. 1). Стоит отметить, что одинаковый порядок заполнения центров адсорбции молекулами-гостями разной природы может быть следствием действия разных причин (координации молекулы-гостя, поляризационных или диполь-дипольных взаимодействий и

т. п.), а в случае если природа молекул-гостей существенно отличается, а в составе ПКП есть функциональные группы, способные к специфическим взаимодействиям с гостями определенного типа, порядок заполнения центров связывания может быть уникальным для определенной пары гость-хозяин. Такая ситуация наблюдается, например, при заполнении пор хиральных ПКП разными оптическими изомерами органических молекул-гостей — определенный оптический изомер связывается с определенными функциональными группами (именно такая особенность хиральных ПКП и обеспечивает возможность разделения оптических изомеров) [21]. Таким образом, понятие «центр предпочтительного связывания» как общая характеристика, применимая ко всем субстратам без исключения, по-видимому, некорректно. Несмотря на то что разные молекулы-гости часто локализуются в одних и тех же позициях, это наблюдение не является достаточным основанием для утверждения о том, что все молекулы-гости будут локализоваться в этих позициях.

Таким образом, растворитель, использованный при синтезе ПКП, может предопределять сорбционные свойства такого координационного полимера благодаря тому, что он влияет на формирование определенной кристаллической решетки. Однако только в том случае, когда влияние растворителя на строение ПКП проявляется благодаря его явно

выраженному темплатирующему действию, можно считать, что выбор растворителя непосредственно задает сорбционные свойства образующегося ПКП. Только в том случае, когда под влиянием молекулы растворителя сформировался центр адсорбции, который химически и геометрически ей соответствует, такой центр будет специфически связывать вещества, подобные растворителю.

Принципиально иная ситуация наблюдается в случае ПКП с лабильными кристаллическими решетками, т. е. решетками, которые обратимо изменяются в зависимости от наличия молекул-гостей. Прежде всего, само понятие «поры», или «полости», в кристаллических решетках таких систем отличается от аналогичных понятий, используемых для описанных выше ПКП с жесткими решетками. В случае ПКП с лабильными кристаллическими решетками исследователи часто приводят оценку объема, занятого захваченным растворителем в сольватированном кристалле, полученную с использованием программы Platon [22] в предположении, что при удалении таких сольватных молекул кристаллическая решетка не меняется. В отличие от ПКП с жесткой структурой, в случае лабильных ПКП такая оценка не коррелирует с объемом пор, доступным для молекул-гостей после десольватации.

В то время как объем пор и сорбционная емкость ПКП с жесткими решетками не зависят (или зависят незначительно) от выбора адсорбата и от его наличия в порах вообще при условии, что поры доступны по размеру, в соединениях с лабильными кристаллическими решетками молекулы-гости могут занимать разный объем (на единицу веса сорбента) в зависимости от соотношения свободной энергии взаимодействия гостя с ПКП и свободной энергии структурной перестройки ПКП (изменения взаимного расположения структурных элементов, например 2D-слоев). Первые молекулы-гости локализуются около доступных функциональных групп, энергия взаимодействия с которыми максимальна, в какой-то момент взаимодействие ПКП с адсорбатом также будет определяться энергией межмолекулярного взаимодействия гость-гость. По мере заполнения пор соотношение свободной энергии взаимодействия гостя с ПКП, межмолекулярного взаимодействия гостей и свободной энергии структурной перестройки меняется, что определяет крутизну изотермы адсорбции при данном давлении и может численно характеризоваться производной сорбционной емкости V (как функции от давления P) по давлению, dV/dP [23]. Максимальное количество молекул-гостей, т. е. максимально возможный объем пор, может определяться максимально возможным размером полости в одной из возможных конформаций

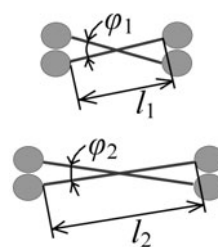


Рис. 2. Иллюстрация зависимости минимального возможного значения φ от линейного размера (l) мостиковых лигандов, связывающих трехядерные блоки в $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6(\text{bipy})_{1,5}\cdot 2\text{DMFA}]_n$ и $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6(\text{dpe})_{1,5}\cdot 2\text{DMFA}]_n$ ($M^{2+} = \text{Co}, \text{Ni}$). При увеличении l минимальное возможное значение φ уменьшается.

координационного полимера (практически это значение может и не достигаться). В случае если энергия взаимодействия субстрата со структурными элементами ПКП компенсирует энергию разрыва координационных связей, поглощение молекул-гостей при определенном давлении может приводить к разрушению координационного полимера. С другой стороны, если при заполнении пор молекулами-гостями создаются благоприятные условия для перехода ПКП в другую конформацию, кристаллическая решетка может полностью измениться (так называемый эффект превращения монокристалла в монокристалл [24]); структурная перестройка, инициированная молекулами-гостями, может приводить к уменьшению доступного объема пор с десорбцией субстрата [25].

Как еще один пример влияния молекул-гостей на характеристики пористой структуры ПКП можно привести зависимость сорбционной емкости координационных полимеров $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6(\text{L})_{1,5}]_n$ от природы молекул-гостей (где $M^{2+} = \text{Co}$ или Ni ; $\text{L} = \text{bipy}$ — 4,4'-бипиридин или dpe — *транс*-1,2-бис-(4-пиридил)этилен) [26, 27]. Кристаллические решетки этих ПКП построены из взаимопроникающих 2D-слоев, а диапазон возможных изменений угла φ между плоскостями таких слоев (рис. 2) может рассматриваться как количественная мера лабильности их кристаллических решеток. На основе результатов рентгеноструктурного анализа (в том числе РСтА одного и того же монокристалла) установлено, что угол между такими плоскостями в $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6(\text{L})_{1,5}\cdot 2\text{SolV}]_n$ уменьшается при снижении температуры или замене диэтилформамида на диметилформамид (в случае $\text{L} = \text{bipy}$ в диапазоне $72,290(7)^\circ$ — $63,56(1)^\circ$, в случае $\text{L} = \text{dpe}$ в диапазоне $68,9(3)^\circ$ — $49,00(2)^\circ$) [26, 27]. Указанные перестройки кристаллических решеток обратимы. Таким образом, степень лабильности кристаллических решеток этих ПКП (которая может быть оценена как диапазон изменения характеристик их структуры — углов, расстояний и т. п.) возрастает

Величины $V_{\text{пор}}$, определенные по результатам исследования сорбции разных веществ [26, 27, 29, 30]

Комплекс	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$		
	N_2	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{bipy})_{1,5}]_n$	0,22	0,21	0,27
$[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{dpe})_{1,5}]_n$	0,03	0,22	0,37
$[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{bispe})_{1,5}]_n$	0,05	0,1	0,30

Примечание. Сорбция N_2 исследована при $T = 78 \text{ K}$, спиртов — при 293 K ; $\text{bispe} = 1,4\text{-бис-(4-пиридилэтил)бензол}$.

при увеличении линейного размера мостикового лиганда l (рис. 2), что проявляется в изменении объема пор, занимаемого молекулами-гостями. Уменьшение ϕ в случае $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6(\text{L})_{1,5} \cdot 2\text{Solv}]_n$ сопровождается уменьшением объема заполненных захваченным растворителем пор в кристаллических решетках (при $L = \text{bipy}$ от 0,30 до 0,21 $\text{см}^3/\text{г}$; при $L = \text{dpe}$ от 0,75 до 0,41 $\text{см}^3/\text{г}$). Стоит отметить, что в общем случае удлинение мостиковых лигандов не всегда непосредственно ведет к повышению доступного объема пор, поскольку при определенном значении l может произойти взаимопроникновение подрешеток в кристаллической решетке полимера, резко приводящее к снижению доступного пространства и уменьшению степени их лабильности [28].

В результате исследования адсорбции азота и спиртов ПКП $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6(\text{L})_{1,5}]_n$ показано, что при увеличении длины мостикового лиганда l объем пор, доступный для азота при 78 K , уменьшается, а для спиртов при 293 K — растет (таблица), что может быть объяснено более высокой (по модулю) энергией взаимодействия спиртов с ПКП по сравнению с азотом. Кроме того, сорбционная емкость ПКП $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6(\text{bipy})_{1,5}]_n$ в отношении алканов выше, чем в отношении метанола, что также может быть объяснено более высокой энергией взаимодействия гидрофобных алканов с ПКП, содержащими большое количество *трет*-бутильных групп по сравнению с гидрофильным метанолом [27]. Таким образом, природа молекул-гостей оказывает существенное влияние на строение кристаллической решетки ПКП, если такая решетка лабильна.

На основании проведенного анализа можно сделать общий вывод о том, что растворитель, используемый при синтезе ПКП, предопределяет сорбционные свойства таких систем, но только в тех случаях, когда он выполняет роль темплата, такое влияние может рассматриваться как непосредственное. В большинстве примеров влияние растворителя

заключается в формировании ПКП определенного состава и строения за счет изменения растворимости, скорости образования возможных продуктов и т. п., и сорбционные свойства полученного ПКП определяются уже его строением, а не историей формирования. Только в случае сборки хиральных ПКП в присутствии хиральных растворителей темплатирующее действие такого растворителя (и, как следствие, предопределение предпочтительного связывания определенных субстратов) можно считать доказанным. В ПКП с жесткими кристаллическими решетками заполнение центров адсорбции определяется доступностью и энергией связывания субстрата, и последовательность заполнения таких центров разными субстратами часто совпадает, но при этом в ПКП могут быть центры, предпочтительно связывающие определенные субстраты (например, определенные оптические изомеры в хиральных ПКП). В отличие от ПКП с жесткими кристаллическими решетками, строение ПКП с лабильной кристаллической структурой существенно зависит от природы молекул-гостей в порах, а сорбционные свойства таких систем определяются соотношением энергий взаимодействия молекулы-гостя с ПКП и энергии структурной перестройки.

Автор благодарит В. В. Павлищука, В. Г. Ильина и А. В. Швеца за критические замечания, высказанные при обсуждении данной работы.

Литература

1. Silva P., Vilela S. M. F., Tomé J. P. C., Paz F. A. A. // Chem. Soc. Rev. — 2015. — **44**. — P. 6774—6803.
2. Hu Z., Deibert B. J., Li J. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**. — P. 5815—5840.
3. Kolotilov S. V., Kiskin M. A., Eremenko I. L., Novotortsev V. M. // Curr. Inorg. Chem. — 2013. — **3**. — P. 144—160.
4. Férey G., Serre C. // Chem. Soc. Rev. — 2009. — **38**. — P. 1380—1399.
5. Lin Z.-J., Lu J., Hong M., Cao R. // Ibid. — 2014. — **43**. — P. 5867—5895.
6. Aguado S., Bergeret G., Titus M. P. et al. // New J. Chem. — 2011. — **35**. — P. 546—550.
7. Grünker R., Senkovska I., Biedermann R. et al. // Chem. Commun. — 2011. — **47**. — P. 490—492.
8. Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O. M. // Nature. — 1999. — **402**. — P. 276—279.
9. Kaye S. S., Dailly A., Yaghi O. M., Long J. R. // J. Amer. Chem. Soc. — 2007. — **129**. — P. 14176—14177.
10. Rosi N. L., Kim J., Eddaoudi M. et al. // Ibid. — 2005. — **127**. — P. 1504—1518.
11. Dybtsev D. N., Chun H., Yoon S. H. et al. // Ibid. — 2004. — **126**. — P. 32—33.
12. Morris R. E., Bu X. // Nature Chemistry. — 2010. — **2**. — P. 353—361.

13. Lin Z., Slawin A. M. Z., Morris R. E. // J. Amer. Chem. Soc. — 2007. — **129**. — P. 4880—4881.
14. Kuang X., Ma Y., Zhang C. et al. // Chem. Commun. — 2015. — **51**. — P. 5955—5958.
15. Rowsell J. L. C., Spencer E. C., Eckert J. et al. // Science. — 2005. — **309**. — P. 1350—1354.
16. Eddaoudi M., Kim J., Rosi N. et al. // Ibid. — 2002. — **295**. — P. 469—472.
17. Rowsell J. L. C., Spencer E. C., Eckert J. et al. // Ibid. — 2005. — **309**. — P. 1350—1354.
18. Bloch E. D., Queen W. L., Krishna R. et al. // Ibid. — 2012. — **335**. — P. 1606—1610.
19. Sanz R., Martinez F., Orcajo G. et al. // Dalton Trans. — 2013. — **42**. — P. 2392—2398.
20. Queen W. L., Bloch E. D., Brown C. M. et al. // Ibid. — 2012. — **41**. — P. 4180—4187.
21. Suh K., Yutkin M. P., Dybtsev D. N. et al. // Chem. Commun. — 2012. — **48**. — P. 513—515.
22. Spek A. L. // Acta crystallogr. A. — 1990. — **46**. — P. 34.
23. Pavlishchuk A. V., Kolotilov S. V., Zeller M. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2011. — P. 4826—4836.
24. He Y.-C., Yang J., Liu Y.-Y., Ma J.-F. // Inorg. Chem. 2014. — **53**. — P. 7527—7533.
25. Гавриш С. П., Лалпека Я. Д., Яремов П. С., Ильин В. Г. // Теорет. и експерим. химия. — 2007. — **43**, № 1. — С. 47—51. — [Theor. Exp. Chem. — 2007. — **43**, N 1. — P. 54—58 (Engl. Transl.)].
26. Polunin R. A., Kiskin M. A., Cador O., Kolotilov S. V. // Inorg. chim. acta. — 2012. — **380**. — P. 201—210.
27. Polunin R. A., Kolotilov S. V., Kiskin M. A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2011. — P. 4985—4992.
28. Kim H., Das S., Kim M. G. et al. // Inorg. Chem. — 2011. — **50**. — P. 3691—3696.
29. Polunin R. A., Kolotilov S. V., Kiskin M. A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2010. — P. 5055—5057.
30. Павліщук В. В., Колотілов С. В., Полунін Р. А. та ін. // Тези доп. Наук. звітньої сесії з цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми водневої енергетики». — Київ, 2009.

Поступила в редакцію 7 октября 2015 г.

Вплив молекул-гостей на будову кристалічної ґратки і характеристики пористої структури координаційних полімерів

С. В. Колотілов

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: svk001@mail.ru

Проаналізовано вплив молекул-гостей, в тому числі розчинника, на будову пористих координаційних полімерів (ПКП) та, як наслідок, на їх сорбційні властивості. Висловлено припущення, що природа розчинника може зумовлювати вибірковість адсорбції ПКП лише у випадку, коли розчинник діє як темплат при формуванні такого полімеру. На відміну від ПКП з жорсткими кристалічними ґратками, характеристики пористої структури ПКП з лабільними ґратками та їх сорбційні властивості суттєво залежать від природи молекул-гостей.

Ключові слова: пористі координаційні полімери, будова, сорбційні властивості, темплатний ефект, лабільність кристалічної ґратки.

Influence of Guest Molecules on the Crystal Lattice Structure and Porous Structure Characteristics of Coordination Polymers

S. V. Kolotilov

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: svk001@mail.ru

The influence of guest molecules, including solvent, on the structure of porous coordination polymers (PCPs) and, as a consequence, their sorption properties is analyzed. It was suggested that the nature of solvent can predetermine sorption selectivity of PCP only in the case if solvent acts as template during formation of such polymer. In contrast to PCP with rigid crystal lattices, characteristics of porous structure of PCPs with labile lattices and their sorption properties significantly depend on the nature of guest molecules.

Key words: porous coordination polymers, structure, sorption properties, template effect, lability of crystal lattice.