

УДК 546.05, 54-162, 54-386

## Особенности проявления темплатного эффекта при формировании пористых 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

*Показано, что влияние молекул-гостей на структуру пористых координационных полимеров (ПКП) может рассматриваться как проявление темплатного эффекта. Присутствие в реакционной смеси таких молекул и их природа влияют на состав ПКП, топологию полимерной сетки, а также могут определять хиральность кристаллической решетки. Проанализированы критерии, на основании которых можно сделать вывод об особенностях темплатного эффекта при формировании ПКП.*

**Ключевые слова:** пористые координационные полимеры, металл-органические каркасы, темплатный эффект.

Пористые координационные полимеры (ПКП) представляют собой относительно новый класс веществ, которые находят применение при создании селективных сорбентов, эффективных носителей для хроматографии, катализаторов, тепловых насосов и др. [1, 2]. Адсорбционные характеристики ПКП могут превосходить аналогичные показатели углеродных материалов, цеолитов или молекулярных сит: например, значение удельной поверхности  $S_{БЭТ}$  некоторых представителей класса ПКП, определенное по адсорбции азота, превышает  $6400 \text{ м}^2/\text{г}$  [3]. При этом, в отличие от пористых веществ других классов, в кристаллической решетке ПКП относительно легко создать кислотные центры — например, координационно-ненасыщенные ионы металлов, асимметричные (хиральные) центры — хиральные фрагменты лигандов, люминесцентные или редокс-активные центры — ионы металлов или органические фрагменты, а также другие группы, обеспечивающие желаемую функциональность [4]. Получение ПКП с заданными свойствами, в том числе с заданными характеристиками пористой структуры, является важной задачей современной физико-неорганической химии и материаловедения.

Формирование ПКП часто рассматривается как процесс самосборки из ионов металлов или полиядерных частиц и лигандов. В отдельных случаях результат сборки ПКП может быть предсказан в некоторой мере благодаря использованию полиядерных частиц и органических мостиковых лигандов определенного строения (топологии) [5] и в ряде случаев исходя из положений концепции изоретикулярного синтеза (получение аналога определен-

ного ПКП путем использования лиганда подобного строения, отличающегося линейным размером) [6]. Вклад других факторов при формировании ПКП часто представляется как случайное стечение обстоятельств. Цель настоящей работы заключается в анализе возможной роли темплатов при формировании ПКП.

Темплатами в химических реакциях называют вещества, действующие как пространственные шаблоны и определяющие направление и характер структурообразования, однако способ действия таких темплатов может быть совершенно разным. Изначально понятие темплата предполагало его способность удерживать около себя реагенты в позициях, благоприятных для протекания реакции, при этом строение образующегося вещества в определенной мере соответствует стереохимическим или геометрическим характеристикам темплата. Поскольку после реакции темплат входит в состав нового вещества, его иногда называют эндотемплатом [7] (в отличие от экзотемплата, который ограничивает рост новой структуры извне; экзотемплаты в настоящей работе не рассматриваются). Например, роль темплата могут выполнять: 1) ионы металлов, которые благодаря образованию координационных связей удерживают в определенных положениях органические вещества, реагирующие с образованием нового лиганда (такие реакции особенно важны при синтезе макроциклов) [8, 9]; 2) органические катионы, удерживающие около себя анионы силиката, алюмината, германата и т. п. за счет электростатического взаимодействия, что ведет к поликонденсации таких анионов и образованию цеолита с порами, размер которых примерно

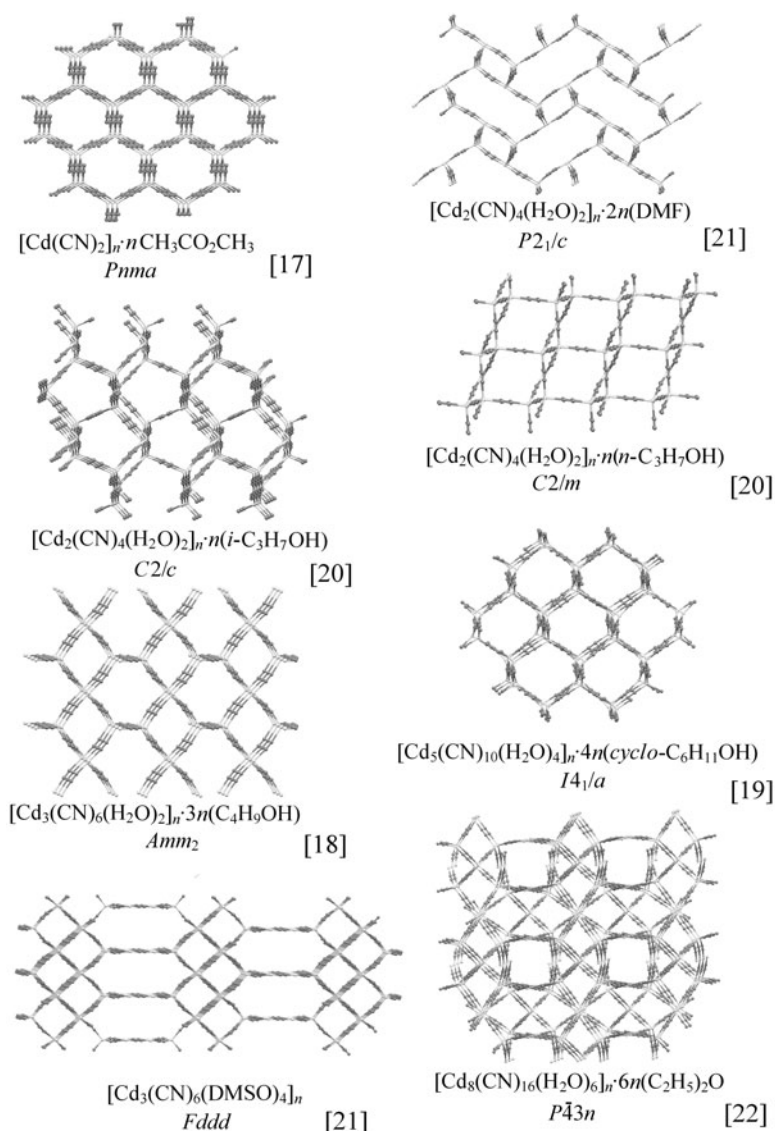


Рис. 1. Некоторые примеры ПКП состава  $[\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{L})_x]_n \cdot n\text{G}$ , где  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ , DMSO (диметилсульфоксид);  $\text{G} =$  темплат. Некоординированные и координированные молекулы-гости не показаны. Под формулами указаны пространственные группы, в которых кристаллизуются соответствующие ПКП.

соответствует размеру молекулы темплата [10]; 3) мицеллы и мицеллярные структуры, действующие подобно описанным выше катионам, использование которых позволяет получить кремнеземные молекулярные сита с порами, размер которых составляет десятки нанометров [10]. Такие молекулы и группы молекул (супрамолекулы) могут представлять и отдельную фазу: например, описано формирование наносфер пероксида цинка  $\text{ZnO}_2$  на пузырьках кислорода, которые, по мнению авторов, выполняют роль темплата [11].

Наряду с приведенными выше примерами темплатами называют вещества, которые влияют на строение или морфологию частиц продукта, но характери-

ки такого продукта не имеют однозначных признаков соответствия геометрическим характеристикам темплата. Так, наличие органических веществ в процессе кристаллизации малорастворимых соединений металлов может приводить к изменению формы кристаллов за счет замедления их роста по одному или нескольким направлениям, и вместо кристалла, размеры которого по разным направлениям близки, могут быть получены нанопластины или наностержни [12]. Такой подход успешно применяется для создания так называемых микромезопористых ПКП, или ПКП с иерархической пористостью [13, 14]. Кроме того, в химии ПКП как темплата рассматривались молекулы-гости, адсорбция которых

инициировала структурную перестройку уже сформированного каркаса [15]. Эти случаи в настоящей работе не рассматриваются.

Наиболее существенной характеристикой молекулы или иона, необходимой для того, чтобы такая частица в принципе могла выступать как темплат при формировании определенной структуры, является ее способность удерживать около себя молекулы или ионы реагентов, что может достигаться благодаря силам различной природы — от образования ковалентных (координационных) связей до относительно слабых взаимодействий (например, водородных связей). На второе место среди условий проявления темплатного эффекта можно поставить вариативность структуры получаемого вещества — количество вариантов комбинаций структурных элементов, которые приведут к формированию устойчивой кристаллической решетки (или аморфной фазы) с определенными геометрическими характеристиками. Например, путем поликонденсации силикатных ионов можно сформировать теоретически неограниченное количество различных пористых веществ, а путем комбинирования тригональных фрагментов  $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6$  и линейного 4,4'-бипиридина ( $\text{Piv}^-$  = пивалат) при условии, что все вакансии в координационных сферах ионов металлов будут заполнены атомами азота и все атомы азота будут координированы к ионам металлов, можно собрать сетки только двух типов (2D типа пчелиных сот [16] и 3D-сетку, если в единице  $\{\text{Fe}_2\text{NiO}\}_3\{\text{bipy}\}$   $\{\text{Fe}_2\text{NiO}\}$  три терминальных фрагмента  $\text{Fe}_2\text{NiO}$  расположатся перпендикулярно к плоскости  $\text{Fe}_2\text{NiO}$  центрального фрагмента). Соответственно, какой бы темплат не использовали в системе  $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6$  — 4,4'-бипиридин, в результате получится одна из двух возможных структур. Как следствие, можно ожидать, что темплатный эффект в химии ПКП наиболее ярко будет проявляться в случае относительно небольших структурных единиц, которые могут соединяться как можно большим количеством способов.

При анализе роли молекул-гостей в формировании кристаллической решетки ПКП вывод о темплатирующем действии гостя может быть сделан только в том случае, если экспериментально доказано, что в его отсутствие данный ПКП не образуется. Сам по себе захват молекулы-гостя в порах ПКП не является достаточным основанием для того, чтобы приписывать ему роль темплата, хотя исключить темплатирующее действие такого гостя тоже нельзя.

Как пример высокой чувствительности кристаллической решетки ПКП к природе молекул-гостей можно привести вещества, полученные полимеризацией  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  [17—23]. Строение ПКП состава  $[\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{Solv})_x]_n \cdot n\text{G}$  ( $\text{Solv}$  = координированный

растворитель,  $\text{G}$  = молекула-гость, захваченная из реакционной смеси) существенно зависит от условий его получения, природы растворителя и наличия потенциальных молекул-гостей в реакционной смеси (некоторые примеры приведены на рис. 1). Возможно, не все приведенные на рис. 1 примеры могут рассматриваться как проявление темплатного эффекта в чистом виде, поскольку растворитель может координироваться к ионам кадмия и такая координация, несомненно, вносит вклад в стабилизацию определенной кристаллической решетки. Однако в случае гидратов  $[\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_x]_n \cdot n\text{G}$  не вызывает сомнений и то, что количество координированных молекул воды на 1 ион кадмия зависит от природы молекул-гостей, поскольку все эти соединения формировались при избытке воды.

Применительно к темплатному синтезу пористых веществ фрагмент  $\text{NC—Cd—CN}$  (а также  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ ) может рассматриваться как аналог тетраэдрических строительных единиц  $\text{SiO}_4^{4-}$ , на основе которых формируется практически неограниченное множество кремнеземных и элементзамещенных пористых веществ; такое сходство было отмечено еще в 1995 г. [24]. Способность цианида кадмия выступать в качестве строительной единицы при образовании ПКП в присутствии темплатов может быть объяснена большим выбором (с точки зрения образования новых связей, а также геометрических характеристик) вариантов олигомеризации такого фрагмента, а именно, возможностью присоединения одного или двух новых фрагментов  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  к иону кадмия (с образованием центрального фрагмента  $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$  и  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$  соответственно), возможностью полимеризации путем связывания только через циано-группы, а также большим диапазоном возможных углов между направлениями связей в группах  $\text{C—Cd—C}$ ,  $\text{N—Cd—C}$ .

Аналогично темплатный эффект молекул-гостей был обнаружен при сборке полядерных систем на основе  $\text{Cu}^I$  и 2-метилимидазолатата ( $\text{mim}^-$ )  $[\text{Cu}_8(\text{mim})_8]\text{Temp}$  ( $\text{Temp}$  = толуол, бензол или циклогексан),  $[\text{Cu}_{10}(\text{mim})_{10}](\text{Temp})_2$  ( $\text{Temp}$  = *n*-ксилол или нафталин) [25], координационных полимеров  $[\text{Co}_3(\text{bdc})_3(\text{tm-urea})_x]_n$  (обозначения лигандов и темплатов приведены в подписи к таблице и на рис. 2) [26],  $[\text{Co}_8(\text{OH})(\text{ina})_8(\text{N}_3)_8]_n^*$  [27],  $[\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2 \times 1/3(\text{Temp})]_n$  ( $\text{Temp}$  = темплат (см. таблицу)) [28],

\* Авторы работы [27] полагают, что этот комплекс содержит  $\text{Co}^{II}$ , что не соответствует суммарным зарядам анионов; один из лигандов, вероятно, дополнительно протонирован или заряд одного из ионов кобальта должен быть равен +3.

## Примеры формирования ПКП в присутствии темплатов

ПКП	Темплат и его роль	Лит.
$[\text{Co}_8(\text{OH})(\text{ina})_8(\text{N}_3)_8]_n$	В отсутствие темплата (пентаэритрит*) в таких же условиях образуется КП $[\text{Co}_3(\text{ina})_4(\text{N}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$	[27]
$[\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2]_n \cdot 1/3n(\text{Temp})$	В отсутствие темплатов (1,4-диоксан, тетрагидрофуран, фуран или циклогексан) образуется смесь фаз, в том числе непористый $\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2$	[28]
$[\text{Co}_3(\text{bdc})_3]_n \cdot x(\text{tm-urea})$	tm-urea используется как растворитель (и входит в поры ПКП), поэтому прямой эксперимент с исключением темплата невозможен. Однако описан ряд других КП $\text{Co}^{2+}$ и $\text{bdc}^{2-}$ , которые образуются в других условиях, т. е. использование tm-urea важно для формирования именно этого подукта	[26]
$[\text{Mn}_3(\text{HCO}_2)_4(\text{adc})]_n$	Хиральные ПКП. Использование противоположного оптического изомера темплата ( $\text{H}_2\text{Camph}^2$ для $[\text{Mn}_3(\text{HCO}_2)_4(\text{adc})]_n$ или L-аспарат <sup>2</sup> из состава	[29]
$[(\text{BMIm})_2\text{Ni}(\text{Hbtc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	ионной жидкости $\text{BMIm}^+\text{Asp}^-$ для $[(\text{BMIm})_2\text{Ni}(\text{Hbtc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ведет к формированию противоположного оптического изомера ПКП	[31]
$[\text{Ni}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(\text{pd})_3 \cdot 11(\text{pd}) \cdot 8(\text{H}_2\text{O})]_n$	Хиральный ПКП (пр. гр. $I4_132$ ). При использовании этиленгликоля (eg) вместо 1,2-пропандиола (pd) образуется нехиральный ПКП $[\text{Ni}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(\text{eg})_6(\text{eg})_x(\text{H}_2\text{O})_y]_n$ (пр. гр. $P4_232$ )	[30]
$[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{TATB})_4]_n$	В отсутствие темплата ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) образуется ПКП такого же состава, но с катенированной структурой ( $V(\text{катенир.}) = 1,045 \text{ см}_3/\text{г}$ , $V(\text{некатенир.}) = 1,453 \text{ см}_3/\text{г}$ по азоту)	[32]

*Примечание.* Temp = темплат;  $\text{H}_2\text{bdc}$  = 1,4-бензолдикарбоновая кислота;  $\text{H}_3\text{btc}$  = 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота;  $\text{H}_2\text{adc}$  = 1,3-адамантандикарбоновая кислота;  $\text{Hina}$  = изоникотиновая кислота; tm-urea = N,N,N',N'-тетраметилмочевина; pd = 1,2-пропандиол; py = пиридин;  $\text{H}_2\text{Camph}$  = камфорная кислота;  $\text{BMIm}^+$  = катион 1-бутил-3-метилимидазолия;  $\text{H}_3\text{TATB}$  = *трис*(4-карбоксифенил)-2,4,6-триазин; \* темплат не входит в состав ПКП.

$[\text{Mn}_3(\text{HCO}_2)_4(\text{adc})]_n$  [29],  $[\text{Ni}_3(\text{btc})_2(\text{py})_6(\text{pd})_3 \cdot 11(\text{pd}) \times 8(\text{H}_2\text{O})]_n$  [30],  $[(\text{BMIm})_2\text{Ni}(\text{Hbtc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  [31], причем в трех последних примерах использование хиральных темплатов позволяло получить хиральные ПКП. Поскольку использование противоположного оптического изомера темплата приводило к обращению конфигурации ПКП (см. таблицу), влияние такого темплата, очевидно, не сводится к уменьшению растворимости определенного вещества, присутствующего в реакционной смеси, только вследствие ее разбавления. Большая часть лигандов, использованных в приведенных выше примерах, может связывать ионы металлов большим количеством различных способов. Таким образом, вариативность небольших строительных единиц благоприятствует проявлению темплатного эффекта при формировании ПКП. Можно предположить, что по мере уменьшения количества вариантов связывания лиганда с ионами металлов, а также при увеличении размера лиганда вероятность проявления темплатного эффекта при формировании ПКП будет снижаться.

Действие темплатов в приведенных выше примерах формирования ПКП принципиально не отличается от действия темплатов в случае образования цеолитов, кремнеземных и других молекулярных сит.

По-видимому, молекула темплата способствует образованию определенной структуры, поскольку удерживает около себя реагенты в определенной конфигурации, хотя роль темплата может и не ограничиваться пространственным шаблонированием.

Как особый случай темплатного эффекта при сборке ПКП, не имеющий аналогии в химии кремнеземных молекулярных сит, можно привести формирование соединения  $[\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{O})_6(\text{TATB})_4]_n$  [32]. Получение этого вещества в присутствии щавелевой кислоты ведет к формированию некатенированных полимерных сеток, тогда как без щавелевой кислоты образуются катенированные (взаимопроникающие) сетки [32]. Сама щавелевая кислота в состав ПКП при этом не входит, ее роль, вероятно, заключается в заполнении полостей в кристаллической решетке ПКП в процессе ее формирования и блокировании роста второй решетки в полостях первой (т. е. предотвращении катенирования).

В рассмотренных выше случаях ПКП формировались в присутствии нейтральных молекул, которые, в большинстве примеров, могут быть удалены из кристаллической решетки ПКП, или в присутствии ионов, которые в состав образующегося ПКП не входят. При отсутствии темплатов такие ПКП не образуются, что позволяет более или менее одно-

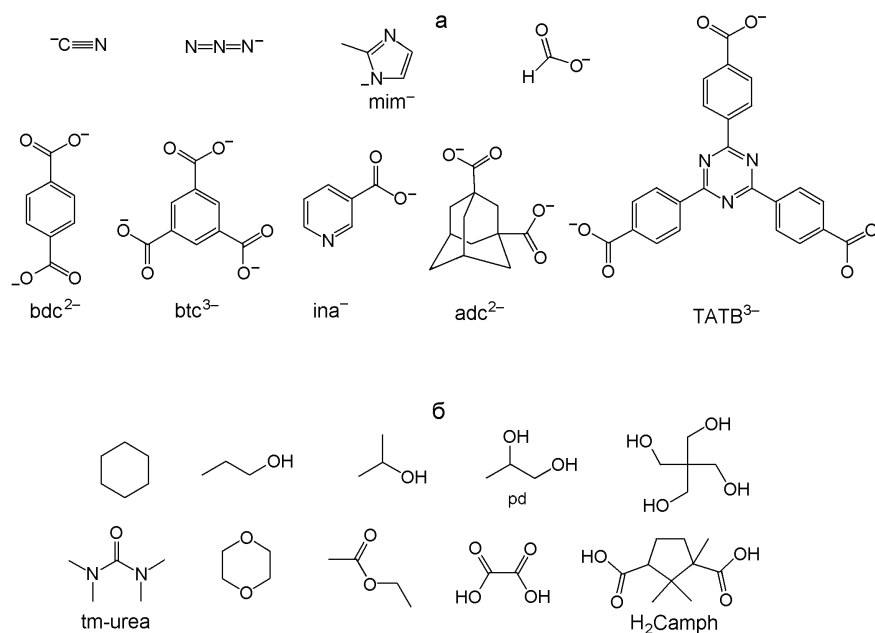


Рис. 2. Формулы упоминаемых в тексте лигандов, образующих ПКП в присутствии темплатов (а), и молекул, которые могут выступать в качестве темплатов при формировании ПКП (б). Для упрощения цианид, азид и карбоксилаты представлены одной из возможных резонансных форм.

значно рассматривать такие молекулы именно как темплат. В то же время в ряде работ описано формирование заряженной кристаллической решетки ПКП в присутствии определенных противоионов, которые также иногда рассматриваются как темплат (стоит отметить, что далеко не все координационные полимеры, содержащие противоионы в кристаллической решетке, являются пористыми и способны сорбировать молекулы-гости). Во многих случаях вывод о темплатирующем действии таких противоионов не представляется однозначным, потому что состав ПКП предполагает обязательную компенсацию заряда ионов, а ионы, очевидно, занимают объем в кристаллической решетке ПКП. Кристаллическая решетка таких ПКП формируется из фрагментов, содержащих катион и анион, и ее строение определяется возможностями упаковки фрагментов именно такого состава, а не наличием темплат. Например, кристаллическое строение солей  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)$  и  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{S}_2\text{O}_6)$  [33, 34], 1D-бипиридинатов  $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})]_n$  и  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{bipy})]_n$  ( $\text{bipy}$  = 4,4'-бипиридин) [35, 36] существенно различается, однако такое различие объясняется разным количеством анионов (в случае, если заряд анионов отличается) или разным размером аниона, а не его темплатирующим действием. Отличие такой ситуации от формирования микропористых кремнеземных материалов или алюмосиликатов в присутствии заряженных темплатов заключается в количестве возможных путей протекания реакции

(количество возможных способов сборки кремнеземов или алюмосиликатов существенно больше количества способов сборки ионов металлов и лигандов; таким образом, легко установить роль темплат в протекании реакции по определенному пути), а также в экспериментально доказанной возможности существования кремнеземного или алюмосиликатного каркаса после удаления темплат, т. е. темплат не является обязательным элементом для существования стабильной структуры, а необходим только для ее сборки и в некоторых случаях стабилизации.

Охарактеризовано большое количество КП на основе цианида кадмия с анионной решеткой (отношение  $n(\text{CN}^-)/n(\text{Cd}^{2+}) > 2$ ), строение которых зависит от выбора катиона [37]. Как темплат при формировании ПКП рассматривались катионы тетраалкиламмония — противоионы при кристаллизации оксалатных комплексов  $\{(\text{NR}_4)[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$  [38, 39], катионы из состава растворителя — ионной жидкости [40], полиоксометаллат-анионы [41—43]. Как отмечалось выше, темплатирующее действие противоионов в таких случаях не кажется очевидным, но иногда есть некоторые основания для того, чтобы рассматривать такие ионы как темплат. Например, кристаллическая решетка ПКП  $\{[\text{Cu}(\text{pz})_{1,5}]_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$  ( $\text{pz}$  = пиразин) представляет собой 2D-сетку  $[\text{Cu}_2(\text{pz})_3]^{4+}_n$ , в полостях которой находятся анионы  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  (которые, очевид-

но, должны находиться вблизи катионов  $\text{Cu}_2(\text{pz})_3^{4+}$  для компенсации их заряда [42]. Однако только в присутствии  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  формируется 2D-сетка  $[\text{Cu}_2(\text{pz})_3]_n$  топологии  $4^18^2$ , поэтому эти анионы рассматриваются как темплаты формирования именно такого структурного типа ПКП [42]. Использование хиральных катионов тетраалкиламмония в синтезе полиоксалатометаллатов приводит к кристаллизации соединений, содержащих определенные оптические изомеры трис-оксалатометаллатов, что также может рассматриваться как темплатный эффект (отметим, что полученные КП не всегда являются пористыми) [39].

Таким образом, молекулы, присутствующие в реакционной смеси, могут действовать как темплаты при формировании ПКП, что подтверждается возможностью получения ряда ПКП только в их присутствии, при том что наличие таких молекул не нужно для компенсации заряда полимерной сетки и в ряде случаев они даже не входят в состав образующегося ПКП. Вероятность проявления темплатного эффекта при формировании ПКП существенно меньше, чем в случае цеолитов, кремнеземных или алюмосиликатных пористых материалов, что связано в первую очередь с меньшим количеством возможных вариантов сборки полимерных сеток из органических лигандов и ионов металла (по сравнению с формированием кристаллических или пространственно упорядоченных кремнеземов или алюмосиликатов при поликонденсации ионов  $\text{SiO}_4^{4-}$  или  $\text{AlO}_4^{5-}$ ). Природа ионов, входящих в состав координационного полимера, также может существенно влиять на его строение, но далеко не во всех случаях есть основания считать такое влияние проявлением темплатного эффекта.

Автор благодарит В. Г. Ильина за критическое обсуждение статьи.

### Литература

1. Stavila V., Talin A. A., Allendorf M. D. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**. — P. 5994—6010.
2. Yusuf K., Agel A., AlOthman Z. // J. Chromatogr. A. — 2014. — **1348**. — P. 1—16.
3. Grinker R., Bon V., Müller P. et al. // Chem. Commun. — 2014. — **50**. — P. 3450—3452.
4. Lu W., Wei Z., Gu Z.-Y. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**. — P. 5561—5593.
5. Zhang M., Bosch M., Gentle T. III, Zhou H.-C. // CrystEngComm. — 2014. — **16**. — P. 4069—4083.
6. Furukawa H., Go Y. B., Ko N. et al. // Inorg. Chem. — 2011. — **50**. — P. 9147—9152.
7. Pal N., Bhaumik A. // Adv. Colloid and Interface Sci. — 2013. — **189/190**. — P. 21—41.
8. Гэрбэлэу Н. В. Реакции на матрицах. — Кишинев : Штиинца, 1980.
9. Яцимирский К. Б., Кольчинский А. Г., Павличук В. В., Таланова Г. Г. Синтез макроциклических соединений. — К. : Наук. думка, 1987.
10. Wan Y., Zhao D. // Chem. Rev. — 2007. — **107**. — P. 2821—2860.
11. Cheng S., Yan D., Chen J. T. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2009. — **113**. — P. 13630—13635.
12. Tan C., Zhang H. // Nat. Commun. — 2015. — **6**. — 7873.
13. Li L., Xiang S., Cao S. et al. // Ibid. — 2013. — **4**. — 1774.
14. Huang X.-X., Qiu L.-G., Zhang W. et al. // CrystEngComm. — 2012. — **14**. — P. 1613—1617.
15. Tanaka D., Kitagawa S. // Chem. Mater. — 2008. — **20**. — P. 922—931.
16. Polunin R. A., Kolotilov S. V., Kiskin M. A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2010. — P. 5055—5057.
17. Kitazawa T. // J. Mater. Chem. — 1998. — **8**. — P. 671—674.
18. Abrahams B. F., Hoskins B. F., Robson R. // Chem. Commun. — 1990. — P. 60—61.
19. Nishikiori S., Ratcliffe C. I., Ripmeester J. A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1992. — **114**. — P. 8590—8595.
20. Kim J., Whang D., Lee J. I., Kim K. // Chem. Commun. — 1993. — P. 1400—1402.
21. Kim J., Whang D., Koh Y.-S., Kim K. // Ibid. — 1994. — P. 637—638.
22. Kitazawa T., Kikuyama T., Takahashi M., Takeda M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1994. — P. 2933—2937.
23. Kitazawa T., Nishikiori S., Kuroda R., Iwamoto T. // Chem. Lett. — 1988. — P. 459—462.
24. Kitazawa T., Kikuyama T., Takeda M., Iwamoto T. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1995. — P. 3715—3720.
25. Huang X.-C., Zhang J.-P., Chen X.-M. // J. Amer. Chem. Soc. — 2004. — **126**. — P. 13218—13219.
26. Zhang J., Bu J. T., Chen S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2010. — **49**. — P. 8876—8879.
27. Chen X., Li Z., Wei R. et al. // New J. Chem. — 2015. — **39**. — P. 7333—7339.
28. Dybtsev D. N., Chun H., Yoon S. H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2004. — **126**. — P. 32—33.
29. Zhang J., Chen S., Nieto R. A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2010. — **49**. — P. 1267—1270.
30. Kepert C. J., Prior T. J., Rosseinsky M. J. // J. Amer. Chem. Soc. — 2000. — **122**. — P. 5158—5168.
31. Lin Z., Slawin A. M. Z., Morris R. E. // Ibid. — 2007. — **129**. — P. 4880—4881.
32. Ma S., Sun D., Ambrogio M. et al. // Ibid. — P. 1858—1859.
33. Beevers C. A., Lipson H. // Z. Kristallogr. — 1932. — **83**. — P. 123—135.
34. Black W. H., Griffith E. A. H., Robertson B. E. // Acta Crystallogr. B. — 1975. — **31**. — P. 615—617.
35. Михалёва Е. А., Колотилов С. В., Гавриленко К. С. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2008. — **44**, № 4. — С. 233—239. — [Theor. Exp. Chem. — 2008. — **44**, N 4. — P. 245—251 (Engl. Transl.)].

36. Tong M.-L., Chen X.-M. // CrystEngComm. — 2000. — 2. — P. 1—5.
37. Kitazawa T., Nishikiori S., Iwamoto T. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1994. — P. 3695—3710.
38. Decurtins S., Schmalte H., Pellaux R. // New J. Chem. — 1998. — P. 117—121.
39. Train C., Gheorghe R., Krstic V. et al. // Nature Mater. 2008. — 7. — P. 729—734.
40. Lin Z., Wragg D. S., Warren J. E., Morris R. E. // J. Amer. Chem. Soc. — 2007. — 129. — P. 10334—10335.
41. Wei M., He C., Sun Q. et al. // Inorg. Chem. — 2007. — 46. — P. 5957—5966.
42. Kong X.-J., Ren Y.-P., Zheng P.-Q. et al. // Inorg. Chem. — 2006. — 45. — P. 10702—10711.
43. Wei M., He C., Hua W. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2006. — 128. — P. 13318—13319.

Поступила в редакцию 24 ноября 2015 г.

## Особливості прояву темплатного ефекту при формуванні пористих 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

*Показано, що вплив молекул-гостей на структуру пористих координаційних полімерів (ПКП) може розглядатися як прояв темплатного ефекту. Присутність у реакційній суміші таких молекул і їх природа впливають на склад ПКП, топологію його полімерної сітки, а також можуть визначати хіральність кристалічної ґратки. Проаналізовано критерії, на підставі яких можна робити висновок про особливості темплатного ефекту при формуванні ПКП.*

**Ключові слова:** пористі координаційні полімери, метал-органічні каркаси, темплатний ефект.

## Special Features of Template Effect in Formation of Porous 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

*It was shown that the influence of guest molecules on the structure of porous coordination polymers (PCP) can be considered as manifestation of template effect. The presence of such molecules in the reaction mixture and their nature make influence on composition of PCP, topology of its polymeric framework, and can determine chirality of crystal lattice. Criteria which can be used to make conclusion regarding special features of template effect in formation of PCPs are analyzed.*

**Key words:** porous coordination polymers, metal-organic frameworks, template effect.