

УДК 541.49: 546.74+546.47

## Влияние редокс-свойств металл-органических каркасов цинка и никеля на особенности их взаимодействия с иодом и электронную проводимость образующихся композитов

Р. И. Гуртовой<sup>1</sup>, Л. В. Цымбал<sup>1</sup>, Р. Н. Кузьмин<sup>2</sup>, Е. В. Одинец<sup>2</sup>, Я. Д. Лампека<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: lampeka@adamant.net

<sup>2</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко  
ул. Владимирская, 64/13, Киев 01601, Украина

*На примере двух изоструктурных металл-органических каркасов, образованных макроциклическими катионами никеля или цинка и 4,4'-дифенилдикарбоксилатом, показано, что кинетические характеристики процессов сорбции и десорбции ими иода из растворов различаются в зависимости от природы металла (редокс-инертный Zn(II) или редокс-активный Ni(II)/Ni(III)). При этом никельсодержащий МОК характеризуется большей сорбционной емкостью, а образующемуся в результате реакции композиту присуща электронная проводимость. Наблюдаемые различия связаны с протеканием реакции окисления никеля(II) до никеля(III) адсорбированным иодом, приводящей к образованию иодид(полииодид)-анионов, тогда как в случае комплекса цинка имеет место адсорбционный процесс, не сопровождающийся редокс-превращениями.*

**Ключевые слова:** координационные полимеры, дифенилдикарбоксилат, цинк(II), никель(II), никель(III), иод, редокс-реакции, электронная проводимость.

Перспективы практического использования металл-органических каркасов (МОК), возникшие благодаря их специфическим сорбционным, каталитическим, оптическим, магнитным и другим свойствам [1—4], являются основной причиной проводящихся в последнее десятилетие интенсивных исследований, направленных на получение и изучение свойств данных объектов. Однако среди огромного количества веществ этого класса, полученных на сегодняшний день, лишь немногие обладают электронной проводимостью [5]. В то же время разработка методов создания электропроводящих МОК может существенно расширить сферу их потенциального применения, в частности в фотовольтаике [6], при создании новых сенсорных систем [7] и электрокатализаторов [8].

Одним из путей решения данной проблемы является введение молекул-гостей в поры МОК с образованием композита гость@МОК. Примером такого композита может служить TCNQ@HKUST-1 (TCNQ = 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан; HKUST-1 = 1,3,5-бензолтрикарбоксилат меди), удельная электропроводность которого достигает значения

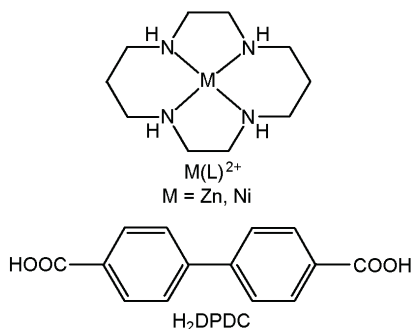
~0,1 См/см, что на несколько порядков превышает величины, присущие индивидуальным TCNQ и HKUST-1 [9]. В качестве гостя при создании электропроводящих композитов на основе МОК используется также иод. Как и для композитов на основе TCNQ, электропроводность иодсодержащих материалов в некоторых случаях может существенно превышать значения, характерные для иода ( $7,7 \cdot 10^{-8}$  См/см), а для монокристаллических образцов достигать величины  $3,4 \cdot 10^{-3}$  См/см [10]. Установлено, что электропроводность таких композитов может существенно возрастать при повышении температуры [11, 12].

Существенным для целенаправленного создания проводящих иодсодержащих материалов является выяснение влияния на протекание процессов сорбции иода и свойства образующихся композитов таких факторов, как природа иона металла и строение лигандов, образующих МОК. В то время как изучение роли функциональных групп лигандов на сорбцию иода проводилось ранее [13], вопрос влияния природы иона металла (в частности, его окислительно-восстановительных свойств) мало освещен в литературе. В частности, показано, что среди изо-

структурных МОК на основе изофталата и 4,4'-бипиридила, содержащих ионы различных металлов (Fe(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II)), пары иода сорбирует только железосодержащее соединение [12]. При этом половина ионов Fe(II) окисляется иодом до Fe(III) с образованием аниона  $I_3^-$ , а полученный композит характеризуется электронной проводимостью  $1,9 \cdot 10^{-6}$  См/см. С другой стороны, композиты на основе изоструктурных МОК, образованных лактатом и 4-(пиридин-4-ил)бензоатом с ионами  $Zn^{2+}$  и  $Co^{2+}$ , характеризуются электронной проводимостью [10, 14], несмотря на отсутствие редокс-превращений при взаимодействии исходных МОК с иодом. Необходимо отметить, что изменение препаративных условий сорбции приводит к частичному окислению ионов Co(II) до Co(III) с образованием иодида, но данные об электропроводности такого композита не приведены.

Как известно, азамacroциклы являются лигандами, которые эффективно стабилизируют ионы Ni(III) в растворах [15], и данная особенность сохраняется также в кристаллическом состоянии. В частности, установлено, что МОК на основе макроциклических комплексов Ni(II) могут быть окислены до соединений Ni(III) ионами благородных металлов [16–18], пероксодисульфатом калия [19] либо молекулярным иодом [20]. В последнем случае было показано, что при взаимодействии с иодом происходит окисление части ионов Ni(II) до Ni(III), а сорбированный иод находится в порах МОК в виде ионов  $I_3^-$  и молекул  $I_2$ , однако электрофизические характеристики полученного композита не изучались.

В свете вышеизложенного представлялось целесообразным изучить влияние природы ионов металлов, образующих МОК, на особенности сорбции ими иода из растворов, а также на свойства образующихся композитов. С целью исключения влияния кристаллического строения МОК на измеряемые характеристики для исследования выбраны изоструктурные соединения, построенные на основе 4,4'-дифенилдикарбоксилата (DPDC<sup>2-</sup>) и макроциклических катионов редокс-инертного Zn(II) и редокс-активного Ni(II) с 1,4,8,11-тетраазацикло-тетрадеканом (L).



## Экспериментальная часть

Использованные в работе коммерчески доступные растворители (дихлорметан, гексан, этанол и диметилформамид) и химические реагенты (1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан, H<sub>2</sub>DPDC, иод, триэтиламин и пиридин) имели квалификацию «х. ч.» и использовались без дополнительной очистки.

Элементный анализ соединений проводили с использованием анализатора «Carlo Erba 1106». ИК-спектры регистрировали в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> на ИК-спектрометре «Spectrum-65» («Perkin-Elmer») с использованием стандартной методики прессования образца с KBr. Электронные спектры растворов и спектры диффузного отражения измерены с использованием спектрометра «Specord 210» («Analytik Jena AG»). Термогравиметрический анализ проводили на воздухе с помощью синхронного ТГ/ДТА анализатора «Shimadzu DTG-60H». Дифрактограммы поликристаллических образцов получены с помощью дифрактометра «D8 ADVANCE» «Bruker AXS» (CuK<sub>α</sub>-излучение).

Металл-органические каркасы {[Zn(L)(DPDC)] × 0,2ДМФА · 2,5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**1**) и {[Ni(L)(DPDC)] · 5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**2**) получены в соответствии с методиками [21, 22]. Образцы, использованные для сорбции иода, предварительно активировали, для чего МОК помещали в 10 мл дихлорметана на 7 сут (через 4 сут осадок отделяли декантацией и приливали свежий растворитель). После этого образцы высушивали над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при пониженном давлении и температуре 100 °С.

Для исследования кинетики сорбции иода 3 мл его раствора в гексане (1 · 10<sup>-3</sup> моль/л) помещали в кварцевую кювету толщиной 1 см и добавляли 5 мг активированного МОК (молярное соотношение I<sub>2</sub>/МОК 1 : 3). Уменьшение оптической плотности раствора фиксировали с помощью спектрофотометра. Для получения композитов активированные образцы соединений **1** и **2** массой 50 мг обрабатывали 5 мл раствора иода в гексане (2 · 10<sup>-2</sup> моль/л) на протяжении 10 ч (молярное соотношение I<sub>2</sub>/МОК 4 : 1), трижды меняя раствор иода на свежеприготовленный. Для исследования десорбции иода 10 мг соответствующего композита помещали в 10 мл этанола и перемешивали суспензию на магнитной мешалке. Переход иода в спиртовой раствор контролировали спектрофотометрическим методом.

Удельную электропроводность изучали методом импедансной спектроскопии с использованием таблеток композитов толщиной 1 мм и диаметром 13 мм. Частотные характеристики образцов измеряли при комнатной температуре в диапазоне 3,0 · 10<sup>1</sup>–1,0 · 10<sup>7</sup> Гц с применением метода непосредственного осциллографирования кривых синусоидального напряжения, которые поступают на вход

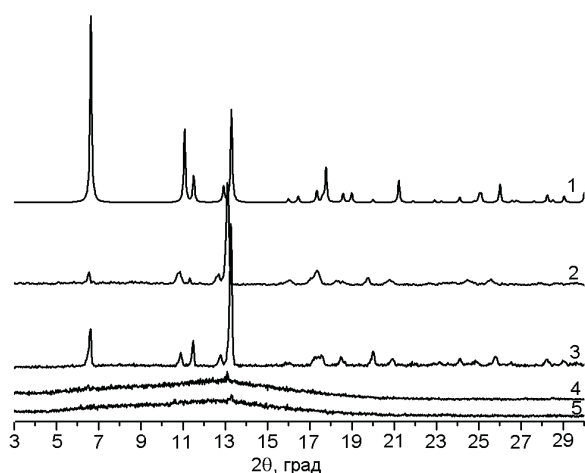


Рис. 1. Дифрактограмма соединения **1**, рассчитанная на основе данных рентгеноструктурного анализа (1), дифрактограммы поликристаллических образцов соединений **1** (2) и **2** (3) и дифрактограммы композитов  $I_2@1$  (4) и  $1,5I_2@2$  (5).

измерительной ячейки, и тока в цепи. Входное напряжение составляло 30 мВ.

### Результаты и обсуждение

Как было установлено нами ранее [21], кристаллическая решетка соединения **1** построена из линейных координационно-полимерных цепочек, образованных за счет бисмонодентатной мостиковой координации дифенилдикарбоксилата. Координационный полиэдр иона металла представляет собой тетрагональную бипирамиду, экваториальную плоскость которой формируют атомы азота макроциклического лиганда (расстояния Zn—N 2,092 и 2,083 Å), а аксиальные положения заняты атомами кислорода карбоксилата (расстояние Zn—O 2,204 Å). Линейные полимерные цепочки перекрещиваются в трех направлениях под углом 120°, что приводит к образованию в кристалле одномерных каналов диаметром около 9 Å, заполненных кристалло-сольватными молекулами. Такой размер каналов является вполне достаточным для вхождения иода, кинетический диаметр которого составляет 5,2 Å [12]. Как следует из данных рентгенофазового анализа (рис. 1), поликристаллические образцы соединений **1** и **2** являются изоструктурными и строение их кристаллических решеток соответствует тому, которое установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристалла **1**. В то же время дифрактограммы композитов характеризуются практически полным отсутствием рефлексов. По аналогии с данными работы [12] такую особенность можно объяснить не аморфизацией образцов, а наличием в порах композитов сильно разупорядоченных молекул иода.

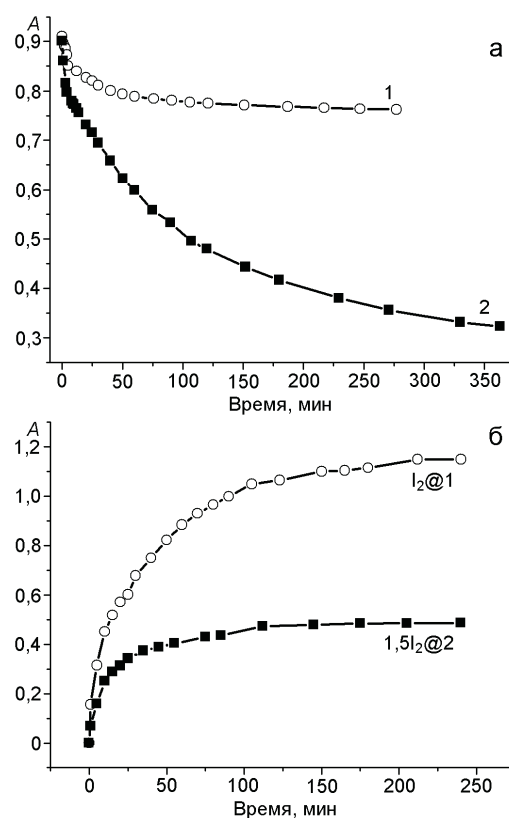


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции иода соединениями **1** и **2** (а) и десорбции иода (б) из композитов  $I_2@1$  и  $1,5I_2@2$ .

Сопоставление кривых сорбции иода соединениями **1** и **2** свидетельствует о существенных различиях в кинетических характеристиках изученных процессов (рис. 2), что проявляется при линейризации кривых адсорбции в координатах, соответствующих псевдопервому ( $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ ) или псевдвторому ( $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$ ) порядку реакции ( $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости соответствующих реакций;  $q_t$  и  $q_e$  — количество иода, сорбированного в момент времени  $t$  и при достижении равновесия, мг/г) [23].

Проведенный анализ свидетельствует, что за исключением небольшого (до 25 мин) начального участка кинетическая кривая сорбции иода соединением **1** соответствует реакции псевдвторого порядка с величиной  $k_2 = 3,9 \cdot 10^{-3}$  г·мг<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>. В отличие от этого кинетическая кривая сорбции иода комплексом **2** на начальном участке (до 90-й мин) линейризуется в координатах  $\ln(q_e - q_t)$  от  $t$ , что соответствует реакции псевдопервого порядка ( $k_1 = 9,7 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>). В то же время на конечном участке реакция имеет псевдвторой порядок с константой скорости  $k_2 = 2,5 \cdot 10^{-4}$  г·мг<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>. Учитывая квазистационарные условия проведения эксперимента,

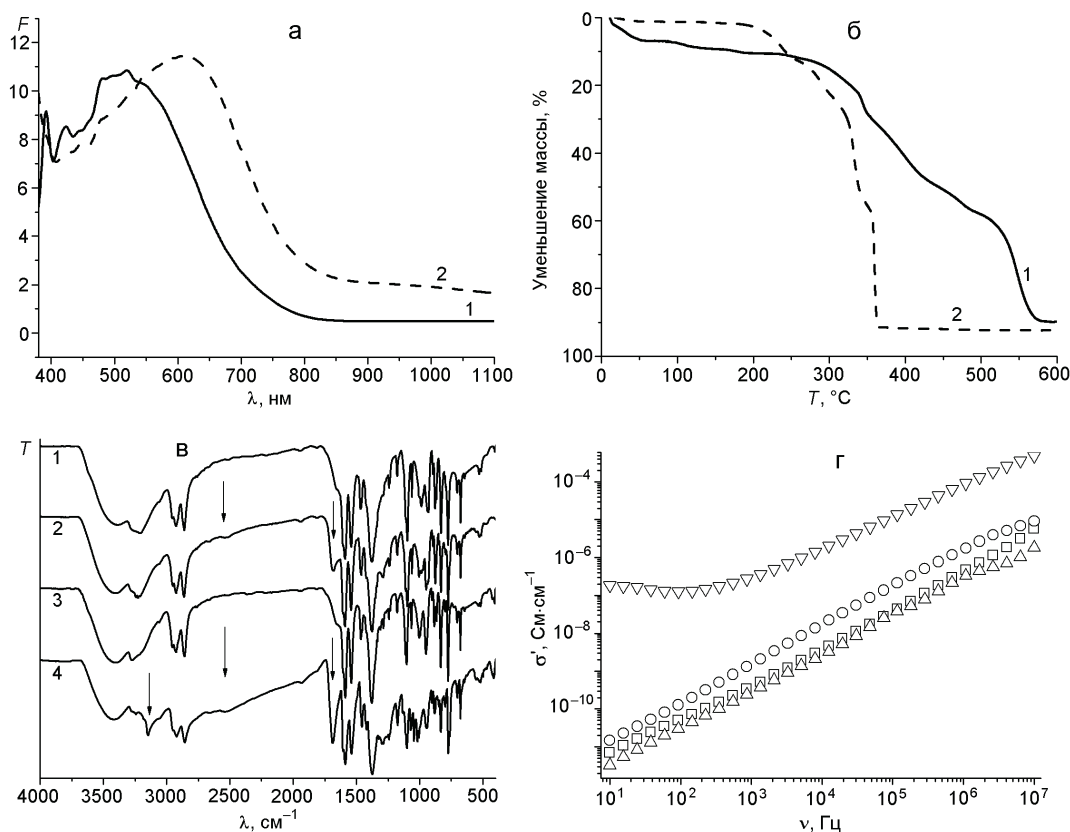


Рис. 3. а, б — Спектры диффузного отражения (в координатах функции Кубелки — Мунка) и дериватогаммы композитов  $I_2@1$  (1) и  $1,5I_2@2$  (2) соответственно; в — ИК-спектры соединений 1 (1) и 2 (3) и композитов  $I_2@1$  (2) и  $I_2@2$  (4); г — частотная зависимость удельной электропроводности соединений 1 (□), 2 (○) и композитов  $I_2@1$  (△),  $I_2@2$  (▽).

можно высказать предположение, что первый порядок реакции, наблюдающийся на начальном участке кинетической кривой для соединения 2, объясняется тем, что скорость сорбции лимитируется диффузией иода в растворе, тогда как в случае реакции второго порядка скоростьлимитирующей стадией являются процессы хемосорбции иода [24].

Необходимо отметить, что количество иода, адсорбированного изученными МОК при достижении равновесного состояния, отличается в зависимости от природы иона металла почти в 4 раза и составляет 15 мг/г (0,03 моль  $I_2$  на моль сорбента) и 59 мг/г (0,11 моль  $I_2$  на моль сорбента) для 1 и 2 соответственно. Полученные значения являются равновесными для использованных концентрационных условий и не отражают полную сорбционную емкость МОК, поэтому композиты с максимальным содержанием иода были получены в препаративных условиях, характеризующихся избытком  $I_2$  в реакционной среде (см. экспериментальную часть).

Установлено, что помещение активированных образцов МОК в раствор иода в гексане приводит к изменению окраски их кристаллов (бесцветная для 1 и розовая для 2) на коричневую. Данные термо-

гравиметрического и элементного анализа свидетельствуют, что содержание иода в полученных таким образом композитах составляет 493 мг/г (0,98 моль  $I_2$  на моль сорбента) для соединения цинка (композит  $I_2@1$ ) и 754 мг/г (1,48 моль  $I_2$  на моль сорбента) для соединения никеля (композит  $1,5I_2@2$ ).

В спектрах диффузного отражения иодсодержащих композитов (рис. 3, а) наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 518 и 605 нм для  $I_2@1$  и  $1,5I_2@2$  соответственно. Полоса поглощения с максимумом при 518 нм характерна для газообразного иода и свидетельствует о наличии в каналах МОК 1 его изолированных молекул. Батохромный сдвиг этой полосы, наблюдающийся в спектре  $1,5I_2@2$ , может объясняться формированием одномерных цепочек из молекул  $I_2$ , как это было показано ранее на примере композитов с пористым  $SiO_2$  [25]. Способствовать формированию таких цепочек может наличие полииодид-анионов [26], образующихся в результате редокс-реакций с участием макроциклического комплекса никеля (см. ниже), равно как и более плотная упаковка молекул адсорбата в порах МОК, что согласуется с данными о содержании иода в изученных композитах.

Как следует из кинетической кривой десорбции иода в спиртовой раствор (рис. 2, б), данный адсорбат более прочно связан с никельсодержащим МОК по сравнению с цинковым аналогом. Данные термогравиметрического анализа также подтверждают этот вывод. В частности, для композита **1,5I<sub>2</sub>@2** практически не наблюдается потери массы до температуры около 200 °С, в отличие от композита **I<sub>2</sub>@1**, который в этом температурном интервале теряет около 10 % начальной массы (рис. 3, б).

Поскольку кристаллическое строение исходных МОК **1** и **2** идентично, наиболее вероятной причиной описанных выше отличий являются различные редокс-свойства входящих в их состав ионов металлов, а именно возможность окисления Ni(II) до Ni(III) иодом с образованием иодид(полииодид)-анионов в качестве противоионов. Образование Ni(III) в такой реакции было доказано ранее методом ЭПР [20]. Косвенным подтверждением аналогичного поведения исследованного в данной работе МОК **2** являются данные инфракрасной спектроскопии (рис. 3, в). В частности, в ИК-спектрах исходных МОК и их композитов с иодом (рис. 3, в) сохраняется положение и форма большинства полос, что свидетельствует о сохранении химического строения исходных координационных полимеров после сорбции иода. При этом в спектре композита **1,5I<sub>2</sub>@2** появляется дополнительная интенсивная полоса при 1685 см<sup>-1</sup>, которая может быть отнесена к колебаниям азометиновой группы, возникающей за счет окисления макроцикла ионом Ni(III) с его переходом в Ni(II).

Для определения электронной проводимости исследованных материалов был использован метод импедансной спектроскопии. Полученная частотная зависимость удельной электропроводности (рис. 3, г) свидетельствует, что соединения **1** и **2**, равно как и композит **I<sub>2</sub>@1**, не проводят электрический ток. В отличие от них композит **1,5I<sub>2</sub>@2** характеризуется удельной электропроводностью, равной 1,3·10<sup>-7</sup> См/см. Появление электронной проводимости в последнем случае может быть связано с несколькими причинами. Одной из них может быть более высокое содержание иода в данном композите, что должно приводить к его более плотной упаковке в каналах МОК. Кроме того, наличие иодид(полииодид)-анионов в этом соединении может способствовать образованию токопроводящих цепочечных структур [26]. Интересно отметить, что применение уравнения Таука для анализа спектров диффузного отражения позволяет оценить ширину запрещенной зоны композитов, которая составляет 1,5 эВ для **I<sub>2</sub>@1** и 1,3 эВ для **1,5I<sub>2</sub>@2**. Это позволяет рассматривать последнее соединение как потенциальный полупроводниковый материал, однако выяснение вопроса о механизме его проводимости

и наличия полупроводниковых свойств требует дополнительных исследований.

Таким образом, на примере двух изоструктурных координационных полимеров показано, что наличие редокс-активного центра в металл-органическом каркасе (пара Ni(II)/Ni(III)) приводит к существенным отличиям в протекании процессов его взаимодействия с молекулярным иодом по сравнению с изоструктурным аналогом, содержащим редокс-инертный центр (Zn(II)). Эти отличия проявляются в различных кинетических характеристиках процессов сорбции и десорбции иода и приводят к большей сорбционной емкости никельсодержащего МОК по отношению к иоду и более прочному его удерживанию в порах МОК, а также к появлению в данном композите электронной проводимости. Перечисленные выше различия в свойствах МОК и композитов на их основе связаны с возможностью окисления иодом ионов никеля(II) до никеля(III) с образованием иодид(полииодид)-анионов.

### Литература

1. *Metal-organic frameworks applications from catalysis to gas storage* / Ed. D. Farrusseng. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011.
2. *Metal-organic frameworks design and application* / Ed. L. R. Mac-Gillivray. — Hoboken : John Wiley-VCH Verlag GmbH, 2010.
3. *Functional metal-organic frameworks: gas storage, separation and catalysis* / Ed. M. Schröder. — New York, Springer, 2010.
4. *Metal-organic framework materials* / Eds. L. R. Mac-Gillivray, C. M. Lukehart. — Hoboken : John Wiley and Sons, 2014.
5. *Sun L., Campbell M. G., Dinca M.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2016. — **55**, N 11. — P. 3566—3579.
6. *Kaur R., Kim K.-H., Paul A. K., Deep A.* // *J. Mater. Chem. A.* — 2016. — **4**, N 11. — P. 3991—4002.
7. *Lei J., Qian R., Ling P. et al.* // *Trends Anal. Chem.* — 2014. — **58**. — P. 71—78.
8. *Morozana A., Jaouen F.* // *Energy Environ. Sci.* — 2012. — **5**, N 11. — P. 9269—9290.
9. *Allendorf M. D., Foster M. E., Léonard F. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2015. — **6**, N 7. — P. 1182—1195.
10. *Zeng M.-H., Wang Q.-X., Tan Y.-X. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2010. — **132**, N 8. — P. 2561—2563.
11. *Hao Z., Yang G., Song X. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* — 2014. — **2**, N 1. — P. 237—244.
12. *Horike S., Sugimoto M., Kongpatpanich K. et al.* // *Ibid.* — 2013. — **1**, N 11. — P. 3675—3679.
13. *Falaise C., Volkringer C., Facqueur J. et al.* // *Chem. Commun.* — 2013. — **49**, N 87. — P. 10320—10322.
14. *Zeng M.-H., Yin Z., Tan Y.-X. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2014. — **136**, N 12. — P. 4680—4688.
15. *Lappin A. G.* // *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.* / Ed. A. G. Sykes. — San Diego : Acad. press, 1988. — Vol. 32. — P. 241—295.
16. *Kim H., Suh M. P.* // *Inorg. Chem.* — 2005. — **44**, N 4. — P. 810—812.

17. Cheon Y. E., Suh M. P. // Chem. Eur. J. — 2008. — **14**, N 13. — P. 3961—3967.
18. Андрійчук І. Л., Цымбал Л. В., Лампека Я. Д. // Теорет. і експерим. химія. — 2009. — **45**, № 5. — С. 295—299. — [Theor. Exp. Chem. — 2009. — **45**, N 5. — P. 308—312 (Engl. Transl.)].
19. Андрійчук І. Л., Цымбал Л. В., Лампека Я. Д. // Там же, № 4. — С. 239—244. — [Theor. Exp. Chem. — 2009. — **45**, N 4. — P. 252—257 (Engl. Transl.)].
20. Suh M. P., Moon H. R., Lee E. Y. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2006. — **128**, N 14. — P. 4710—4718.
21. Гуртовий Р. І., Цымбал Л. В., Шова С., Лампека Я. Д. // Теорет. і експерим. химія. — 2016. — **52**, № 1. — С. 40—46. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 1. — P. 44—50 (Engl. Transl.)].
22. Лампека Я. Д., Цымбал Л. В., Андрійчук І. Л. // Фундаментальні проблеми водневої енергетики / Ред. В. Д. Походенко, В. В. Скороход, Ю. М. Солонін. — Київ : «КІМ», 2010. — С. 201—217.
23. Ho Y.-S. // J. Hazard. Mater. — 2006. — **136**, N 3. — P. 681—689.
24. Kitagawa H., Ohtsu H., Kawano M. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2013. — **52**, N 47. — P. 12395—12399.
25. Wirnsberger G., Fritzer H. P., Popitsch A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1996. — **35**, N 23/24. — P. 2777—2779.
26. Chae S. H., Kim H.-C., Lee Y. S. et al. // Cryst. Growth Des. — 2015. — **15**, N 1. — P. 268—277.

Поступила в редакцію 4 марта 2016 г.

## Вплив редокс-властивостей метал-органічних каркасів цинку і нікелю на особливості їх взаємодії з йодом та електронну провідність композитів, що утворюються

Р. І. Гуртовий<sup>1</sup>, Л. В. Цымбал<sup>1</sup>, Р. М. Кузьмін<sup>2</sup>, Є. В. Одинець<sup>2</sup>, Я. Д. Лампека<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: lampeka@adamant.net

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна

*На прикладі двох ізоструктурних метал-органічних каркасів, утворених макроциклічними катіонами нікелю або цинку і 4,4'-дифенілдикарбоксилатом, показано, що кінетичні характеристики процесів сорбції і десорбції ними йоду з розчинів відрізняються в залежності від природи металу (редокс-інертний Zn(II) або редокс-активний Ni(II)/Ni(III)). При цьому нікельвмісний МОК характеризується більшою сорбційною ємністю, а композиту, що утворюється в результаті реакції, притаманна електронна провідність. Відмінності, що спостерігаються, пов'язані з перебігом реакції окиснення нікелю(II) до нікелю(III) адсорбованим йодом, яка приводить до утворення йодид(полійодид)-аніонів, тоді як у випадку комплексу цинку має місце адсорбційний процес, що не супроводжується редокс-перетвореннями.*

**Ключові слова:** координаційні полімери, дифенілдикарбоксилат, цинк(II), нікель(II), нікель(III), йод, редокс-реакції, електронна провідність.

## Influence of the Redox Properties of the Zinc and Nickel Metal–Organic Frameworks on Peculiarities of Their Interaction with Iodine and Electronic Conductivity of Composites Formed

R. I. Gurtovyi<sup>1</sup>, L. V. Tsymbal<sup>1</sup>, R. M. Kuzmin<sup>2</sup>, I. V. Odynets<sup>2</sup>, Ya. D. Lampeka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: lampeka@adamant.net

<sup>2</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv  
Vul. Volodymyrska, 64/13, Kyiv 01601, Ukraine

*It is shown for two isostructural metal–organic frameworks formed by the nickel or zinc macrocyclic cations and 4,4'-diphenyldicarboxylate that kinetic characteristics of iodine adsorption and desorption processes from solutions differ depending on the nature of metal (redox innocent Zn(II) or redox active Ni(II)/Ni(III)). Therewith, the nickel-containing MOF is characterized by enhanced sorption capacity and composite formed as the result of the reaction displays conductivity. The differences observed are connected with proceeding of the nickel(II) to nickel(III) oxidation by adsorbed iodine with the formation of iodide(polyiodide) anions, whereas in the case of the zinc complex an adsorption of iodine occurs which is not attended by the redox transformation.*

**Key words:** coordination polymers, diphenyldicarboxylate, zinc(II), nickel(II), nickel(III), iodine, redox reactions, conductivity.