

УДК 541.49: 546.74+546.47

Спектральные характеристики и электронная проводимость композитов, полученных взаимодействием паров иода с изоструктурными цинк- и никельсодержащими металл-органическими каркасами

Р. И. Гуртовой¹, Л. В. Цымбал¹, С. Шова (S. Shova)², Я. Д. Лампека¹

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

² «Petru Poni» Institute of Macromolecular Chemistry
Aleea Grigore Ghica Voda 41A, RO-700487 Iasi, Romania

Показано, что взаимодействие с парами иода изоструктурных металл-органических каркасов, образованных катионными макроциклическими комплексами никеля или цинка и 4,4'-дифенилдикарбоксилатом или 4,4'-оксибисбензоатом, приводит к образованию композитов, содержание иода в которых существенно выше, чем в случае материалов, полученных методом сорбции из растворов. Установлено, что в случае взаимодействия никельсодержащих МОК с иодом имеет место окисление иона металла с образованием никеля(III), что способствует увеличению их сорбционной емкости по сравнению с цинксодержащими аналогами. Показано, что композитам на основе соединений цинка присуща более высокая электронная проводимость, чем аналогичным соединениям никеля.

Ключевые слова: координационные полимеры, дифенилдикарбоксилат, оксибисбензоат, цинк(II), никель(II), никель(III), иод, композиты, электронная проводимость.

Интенсивные исследования, проведенные в последнее десятилетие, продемонстрировали широкие перспективы практического использования металл-органических каркасов (МОК), основанные на их специфических сорбционных, каталитических, оптических, магнитных и других свойствах. Практически неограниченный выбор органических лигандов и металлосодержащих строительных блоков в МОК позволяет в широких пределах изменять их физико-химические характеристики, а также получать соединения, сочетающие несколько функциональных свойств [1]. Однако, несмотря на разнообразие, почти все вещества данного класса являются диэлектриками и лишь немногие из них обладают электронной проводимостью [2]. В то же время получение МОК, сочетающих электропроводность с другими функциональными свойствами, может существенно расширить сферу их потенциального применения, в частности в фотовольтаике [3], сенсорике [4] и электрокатализе [5].

Одним из способов решения данной задачи является получение композитных материалов с использованием МОК в качестве пористых матриц. Для их допирования могут быть использованы как органические [6], так и неорганические вещества [7], в частности иод [8—11]. Электропроводность монокристаллических образцов иодсодержащих композитов достигает величины $3,4 \cdot 10^{-3}$ См/см, что значительно превышает значение, характерное для элементарного иода ($7,7 \cdot 10^{-6}$ См/см) [8].

Для целенаправленного создания электропроводящих иодсодержащих материалов необходимо понимание того, как кристаллическое строение МОК и химическая природа их составляющих, а также условия приготовления композитов влияют на их состав и электрофизические характеристики, однако эти вопросы мало освещены в литературе. В частности, изучение влияния природы функциональных групп в органических составляющих МОК показало, что наличие электронодонорных аминокгрупп благоприятствует сорбции иода из растворов в гексане, что

было объяснено образованием комплекса с переносом заряда [10]. Перенос заряда между органическим лигандом и иодом наблюдается также в композите МОК на основе Co(II) и 2,6-нафталиндикарбоксилата, который является полупроводником *p*-типа с электропроводностью $1,88 \cdot 10^{-6}$ См/см [12].

Изучение сорбции паров иода рядом изоструктурных МОК, образованных изофталатом и 4,4'-бипиридилем с ионами различных металлов (Fe(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II)), показало, что пары иода сорбирует только железосодержащее соединение. При этом половина ионов Fe(II) окисляется иодом до Fe(III) с образованием аниона I_3^- , и проводимость полученного композита равна $1,9 \cdot 10^{-6}$ См/см [11]. Электронной проводимостью характеризуются также композиты на основе изоструктурных МОК, образованных лактатом и 4-(пиридин-4-ил)бензоатом с ионами Zn(II) и Co(II) [8, 9]. Необходимо отметить, что проведение реакции взаимодействия кобальтсодержащего МОК с иодом в полярной среде (ДМСО/вода) сопровождается лишь частичным окислением Co(II) до Co(III) с образованием иодида, но сорбция молекулярного иода, как это происходит при использовании неполярного растворителя (циклогексан), не наблюдается [9].

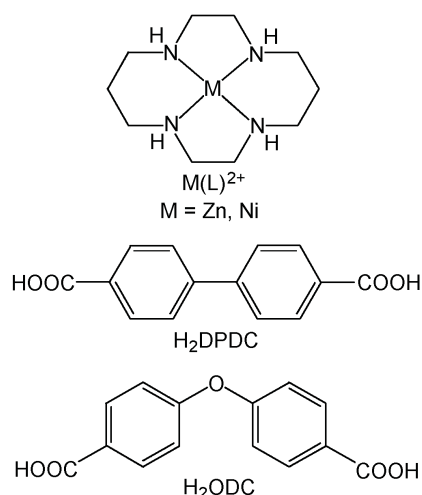
Как известно, азамacroциклы являются лигандами, которые эффективно стабилизируют в растворах ионы Ni(II), образующиеся при действии на соединения Ni(II) окислителей с редокс-потенциалом $>0,7$ В отн. НВЭ [13]. Аналогичные процессы наблюдаются и в случае кристаллических никельсодержащих МОК при действии на них катионов благородных металлов [14–16], анионов пероксодисульфата [17] или молекулярного иода [18]. В последнем случае наблюдается окисление части ионов Ni(II) до Ni(III), а сорбированный иод находится в порах МОК в виде анионов I_3^- и молекул I_2 , однако электрофизические характеристики полученного композита не изучались.

Недавно нами показано, что сорбция иода из раствора в гексане изоструктурными МОК на основе макроциклических комплексов Ni(II) и Zn(II) и анионов 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты зависит от способности иона металла претерпевать окислительно-восстановительные превращения. Установлено, что сорбционная емкость по иоду редокс-активного соединения никеля существенно выше, и образующийся в этом случае иодсодержащий композит характеризуется удельной электропроводностью $1,3 \cdot 10^{-7}$ См/см, тогда как цинксодержащий аналог является диэлектриком [19].

Гетерогенную сорбцию паров иода из газовой фазы можно рассматривать как более технологически и экологически приемлемую альтернативу жидко-

фазному получению композитов $I_2@MOK$. Хотя такой способ использовался в ряде работ [11, 20, 21], сравнение электрофизических характеристик композитов одних и тех же МОК, полученных различными путями, в литературе отсутствует.

Настоящая работа посвящена изучению состава, спектральных характеристик и электропроводящих свойств композитов МОК, полученных сорбцией иода из газовой фазы. Как объекты исследования использованы две пары изоструктурных соединений, образованных макроциклическими катионами редокс-инертного Zn(II) и редокс-активного Ni(II) с 1,4,8,11-тетраазациклотетрадеканом (L) и ароматическими мостиковыми лигандами 4,4'-дифенилдикарбоксилатом (DPDC²⁻) и 4,4'-оксибисбензоатом (ODC²⁻). Такой выбор МОК позволил установить не только влияние кристаллического строения и природы органических мостиковых лигандов на свойства композитов, полученных газофазным путем, но и провести сравнение их свойств со свойствами композитов, полученных в результате сорбции иода из растворов [19].



Экспериментальная часть

Использованные в работе коммерчески доступные растворители (дихлорметан (ДХМ), этанол и диметилформамид (ДМФА)) и реагенты (1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан (L), H₂DPDC, H₂ODC, иод, триэтиламин (ТЭА) и пиридин) имели квалификацию «х. ч.» и использовались без дополнительной очистки. Макроциклические комплексы [Zn(L)](ClO₄)₂ и [Ni(L)](ClO₄)₂ получены реакцией перхлоратов соответствующих металлов с L в спиртовом растворе. Комплексы {[Zn(L)(DPDC)]·0,2ДМФА·2,5H₂O}_n (**Zn1**) и {[Ni(L)(DPDC)]·5H₂O}_n (**Ni1**) получены в соответствии с методиками, описанными нами ранее [19, 22].

Элементный анализ соединений проводили с использованием анализатора «Carlo Erba 1106». ИК-спектры соединений регистрировали в диапазоне 400—4000 см⁻¹ на ИК-спектрометре «Spectrum-65» («Perkin-Elmer») с использованием стандартной методики прессования образца с KBr. Спектры диффузного отражения измерены с использованием спектрометра «Specord 210» («Analytik Jena AG»). Спектры ЭПР записаны с помощью спектрометра «Radiopan SE/X-2547». Дифрактограммы поликристаллических образцов получены с помощью дифрактометра «D8 ADVANCE» «Bruker AXS» (CuK_α-излучение).

Металл-органические каркасы {[Zn(L)(ODC)]_n × 0,5ДМФА·3H₂O} (Zn2) и {[Ni(L)(ODC)]_n × 0,5ДМФА·2,5H₂O} (Ni2) получены по следующей методике: к раствору 0,5 г (1,1 ммоль) [Zn(L)](ClO₄)₂ или [Ni(L)](ClO₄)₂ в 20 мл ДМФА методом наложения добавляли раствор 0,2 г (0,8 ммоль) H₂ODC в 20 мл смеси ДМФА/ТЭА (3 : 1 по объему). Выпавшие осадки отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выходы составляют 0,39 г (80 % в расчете на кислоту) и 0,40 г (84 % в расчете на кислоту) соответственно. Данные элементного анализа (рассчитано/найденно, %): Zn2 — N 10,29/9,7; C 50,00/49,2; H 6,83/6,1; Ni2 — N 10,56/10,6; C 51,32/51,6; H 6,84/6,4. ИК-спектр, см⁻¹: Zn2 — ν_{as}(NH)/ν_s(NH) 3299/3216 (ср.), ν_{as}(CH₂)/ν_s(CH₂) 2927/2866 (ср.), ν_{as}(COO) 1602, 1560 (с.), ν_s(COO) 1375 (с.); Ni2 — ν_{as}(NH)/ν_s(NH) 3263/3212 (ср.), ν_{as}(CH₂)/ν_s(CH₂) 2959/2828 (ср.), ν_{as}(COO) 1597, 1550 (с.), ν_s(COO) 1400 (с.). Монокристаллы соединения {[Zn(L)(ODC)]·ДМФА}_n (Zn2'), пригодные для рентгеноструктурного анализа, получали по аналогичной методике при 20-кратном уменьшении количества всех компонентов.

Рентгеноструктурные исследования монокристалла проводили при температуре 173 К на дифрактометре «Xcalibur E» с CCD-детектором («Oxford Diffraction»), как описано ранее [23]. Кристаллографические данные для Zn2': C₂₇H₃₉N₅O₆Zn, M = 595,00, триклинная сингония, пространственная группа R(-)1, a = 9,3827(4) Å, b = 13,2083(6) Å, c = 23,7761(11) Å, α = 105,176(4)°, β = 93,597(4)°, γ = 98,928(4)°, V = 2792,8(2) Å³, Z = 4, D_{расч} = 1,415 г/см³, F(000) = 1256,0, измерено 19117 отражений, из них 9850 независимых (R_{int} = 0,0328), R₁[I > 2σ(I)] = 0,0419, wR₂ (все данные) = 0,1151.

Образцы, использованные для сорбции иода, предварительно активировали, для чего МОК помещали в 10 мл ДХМ на 7 сут (через 4 сут осадок отделяли декантацией и приливали свежий дихлор-

метан). После этого образцы высушивали над P₂O₅ при пониженном давлении и температуре 100 °С.

Для сорбции иода емкость с 80 мг активированных МОК на 3 сут помещали в закрытый сосуд с 500 мг иода так, чтобы исключить прямой контакт с реагентами. Для удаления сорбированного на поверхности иода полученные композиты выдерживали 10 ч при давлении около 20 мм рт. ст. до постоянства веса.

Удельную электропроводность таблеток образцов (толщина 0,2 мм, диаметр 13 мм) изучали методом импедансной спектроскопии по двухэлектродной схеме с использованием прибора «μAutolabIII/FRA2».

Результаты и обсуждение

Как установлено нами ранее [19, 22], кристаллические решетки изоструктурных соединений Zn1 и Ni1, образованных DPDC²⁻, построены из линейных координационно-полимерных цепочек, перекрещивающихся в трех направлениях под углом 120°, что приводит к образованию одномерных каналов диаметром около 9 Å, объем которых составляет 28 % от объема элементарной ячейки. Ароматические кольца карбоксилатных мостиков в этих комплексах заблокированы макроциклическими фрагментами соседних цепочек и недоступны для реализации π-взаимодействия или образования комплексов с переносом заряда с молекулами, находящимися в порах.

Данные рентгеноструктурного анализа комплекса цинка с ODC²⁻ свидетельствуют об определенных аналогиях в строении соединений Zn2' и Zn1. Так, в обоих случаях одномерные полимерные цепочки образуются за счет бис-монодентатной координации дикарбоксилата в аксиальные положения макроциклического катиона цинка (среднее расстояние Zn–O составляет 2,204 Å для Zn1 и 2,182 Å для Zn2'). Атомы азота макроциклического лиганда образуют экваториальные плоскости координационных полиэдров ионов цинка со средним расстоянием Zn–N 2,088 Å для Zn1 и 2,107 Å для Zn2'.

Вместе с тем кристаллическая решетка МОК Zn2' построена из зигзагообразных полимерных цепочек, что обусловлено нелинейным строением мостикового 4,4'-оксибисбензоата. Особенностью данного соединения является наличие в кристалле двух близких по строению структурно неэквивалентных цепочек с одинаковым расстоянием Zn...Zn (15,833 Å), которое незначительно отличается от такового для Zn1 (15,803 Å). Цепочки в кристалле имеют параллельную ориентацию, при этом их зигзагообразная форма препятствует плотной упаковке, что ведет к формированию в кристалле одномерных каналов диаметром около 7 Å (рис. 1, а), заполненных кристаллосольватными молекулами. Объем каналов в Zn2', рассчитанный с помощью

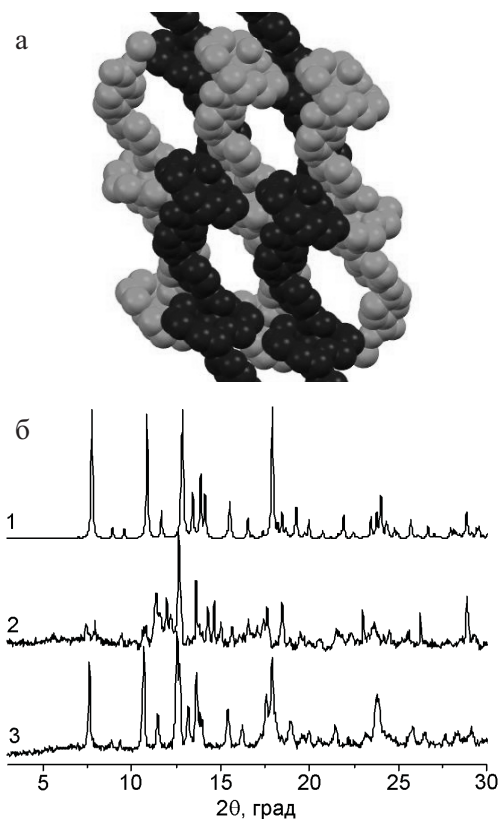


Рис. 1. *a* — Каналы в кристаллической решетке МОК $Zn2'$ (кристаллосольватные молекулы ДМФА не показаны); *b* — дифрактограмма соединения $Zn2'$, рассчитанная на основе данных рентгеноструктурного анализа, (1) и дифрактограммы поликристаллических образцов соединений $Zn2$ (2) и $Ni2$ (3).

программы PLATON [24], составляет $581,0 \text{ \AA}^3$ (21 % от объема элементарной ячейки), а их поверхность сформирована плоскостями бензольных колец карбоксилата и макроциклическими лигандами.

Данные рентгенофазового анализа (рис. 1, *b*) свидетельствуют, что кристаллическое строение поликристаллического $Zn2$ в целом соответствует таковому, установленному методом рентгеноструктурного анализа монокристалла $Zn2'$. Полученные данные позволяют также сделать вывод о том, что МОК $Ni2$ изоструктурен цинксодержашему аналогу. При этом размер каналов полученных МОК является вполне достаточным для вхождения молекул иода, кинетический диаметр которых составляет $5,2 \text{ \AA}$ [11].

Внесение активированных образцов всех четырех МОК в пары иода приводит к быстрому изменению окраски их кристаллов на темно-коричневую. Прирост массы образцов после сорбции позволяет установить содержание иода в них, которое составляет 1,38 г/г для $2,8I_2@Zn1$, 1,63 г/г для $3,2I_2@Ni1$, 1,11 г/г для $2,3I_2@Zn2$ и 1,55 г/г для $3,1I_2@Ni2$ (коэф-

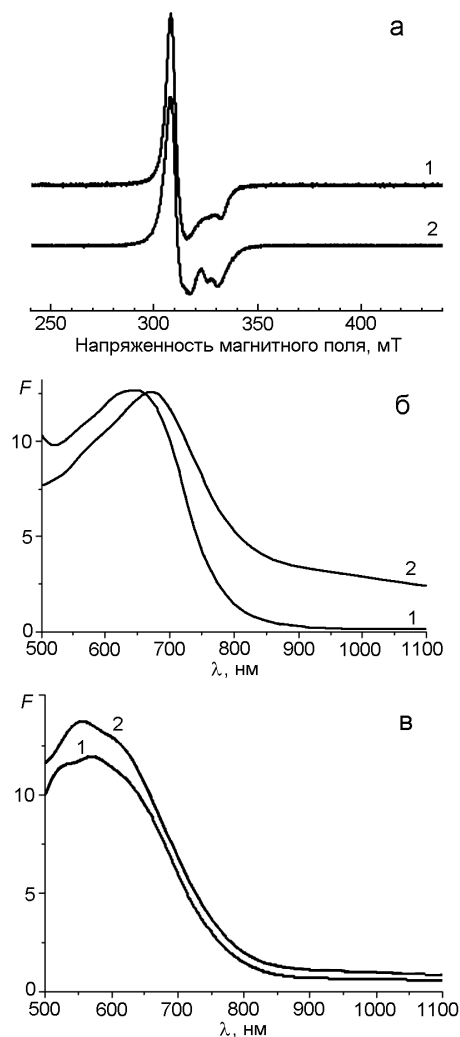


Рис. 2. Спектры ЭПР композитов $3,2I_2@Ni1$ (1) и $3,1I_2@Ni2$ (2) (*a*) и спектры диффузного отражения (в координатах функции Кубелки — Мунка) композитов $2,8I_2@Zn1$ (1), $3,2I_2@Ni1$ (2) (*b*) и $2,3I_2@Zn2$ (1), $3,1I_2@Ni2$ (2) (*c*).

фициенты в формулах соответствуют количеству молей адсорбированного иода на моль МОК). Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о практически полном отсутствии рефлексов на дифрактограммах композитов, которое, по аналогии с данными работы [11], можно объяснить не аморфизацией образцов, а наличием в порах МОК сильно разупорядоченных молекул иода. Полученные данные свидетельствуют, что количество связанного из газовой фазы иода существенно превышает таковое для аналогичных процессов в растворах (ср. 0,90 и 1,48 моль/моль для $Zn1$ и $Ni1$ соответственно [19]). Аналогичный эффект наблюдался и в случае других МОК [20, 21] и, вероятно, может объясняться большей сорбционной емкостью матриц

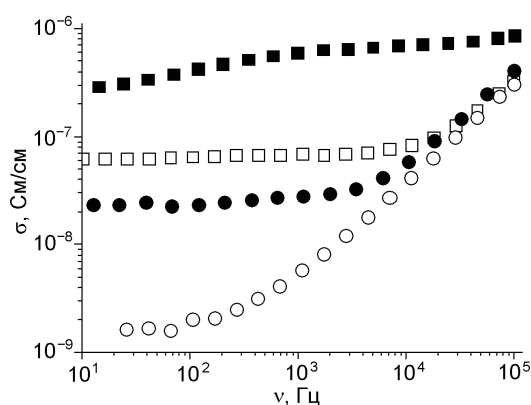


Рис. 3. Частотная зависимость удельной электропроводности композитов $2,8\text{I}_2@\text{Zn1}$ (\square), $3,2\text{I}_2@\text{Ni1}$ (\circ), $2,3\text{I}_2@\text{Zn2}$ (\blacksquare) и $3,1\text{I}_2@\text{Ni2}$ (\bullet).

вследствие отсутствия в порах конкурирующих молекул растворителя при газофазной реакции.

Как следует из приведенных данных, при одном и том же ионе металла МОК, образованные ODC^{2-} , сорбируют несколько меньшее количество иода, чем МОК на основе DPDC^{2-} , что качественно согласуется с меньшим объемом пор, имеющихся в их кристаллах. В то же время, поскольку цинксодержащий и никельсодержащий МОК в каждой паре изоморфны, наиболее вероятной причиной различий в количестве связываемого ими иода являются различные редокс-свойства входящих в их состав ионов металлов, а именно возможность окисления Ni(II) до Ni(III) иодом с образованием иодид(полиидид)-анионов для Ni1 и Ni2 и отсутствие такого редокс-процесса для Zn1 и Zn2 . Образование Ni(III) при сорбции иода никельсодержащими МОК подтверждено методом ЭПР. Так, в спектрах ЭПР композитов $3,2\text{I}_2@\text{Ni1}$ и $3,1\text{I}_2@\text{Ni2}$ наблюдаются сигналы с параметрами $g_{\perp} = 2,19$, $g_{\parallel} = 2,04$ и $g_{\perp} = 2,19$, $g_{\parallel} = 2,05$ соответственно (рис. 2, а), что свидетельствует о присутствии низкоспинового Ni(III) в тетрагонально-бипирамидальном окружении [18]. Дополнительным подтверждением протекания упомянутого выше редокс-процесса являются данные ИК-спектроскопии. В частности, в спектрах исходных МОК и их композитов сохраняется положение большинства полос, что свидетельствует о сохранении химического строения исходных координационных полимеров после сорбции иода. При этом в спектре композитов на основе никеля появляется дополнительная интенсивная полоса в области $1635\text{--}1685\text{ см}^{-1}$, которая может быть отнесена к колебаниям азометиновой группы, возникающей за счет окисления макроцикла катионом Ni(III) .

В спектрах диффузного отражения всех иодсодержащих композитов (рис. 2, б, в) наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом около 645 ($2,8\text{I}_2@\text{Zn1}$), 673 ($3,2\text{I}_2@\text{Ni1}$), 570 ($2,3\text{I}_2@\text{Zn2}$) и 555 нм ($3,1\text{I}_2@\text{Ni2}$). Батохромный сдвиг ее максимума по сравнению с положением, характерным для газообразного иода (518 нм), может объясняться формированием одномерных цепочечных агрегатов из молекул I_2 , как это было показано ранее на примере композитов иода с пористым SiO_2 [25]. При этом необходимо отметить, что наблюдаемый сдвиг существенно меньше в случае композитов $\text{I}_2@\text{M2}$, что, возможно, отражает различную природу и/или эффективность взаимодействия иода с матрицей МОК, вызванную отличающимся строением стенок пор в этих каркасах (см. выше). Обработка спектров диффузного отражения с применением уравнения Таука позволяет оценить ширину запрещенной зоны композитов, которая составляет 1,46/1,23 эВ для $2,8\text{I}_2@\text{Zn1}/3,2\text{I}_2@\text{Ni1}$ и 1,39/1,36 эВ для $2,3\text{I}_2@\text{Zn2}/3,1\text{I}_2@\text{Ni2}$.

Для измерения электронной проводимости исследованных материалов был использован метод импедансной спектроскопии (рис. 3). В то время как исходные МОК являются диэлектриками, их иодсодержащие композиты характеризуются электропроводностью, которая составляет $6,5 \cdot 10^{-8}$, $1,7 \cdot 10^{-9}$, $2,7 \cdot 10^{-7}$ и $2,5 \cdot 10^{-8}$ См/см для $2,8\text{I}_2@\text{Zn1}$, $3,2\text{I}_2@\text{Ni1}$, $2,3\text{I}_2@\text{Zn2}$ и $3,1\text{I}_2@\text{Ni2}$ соответственно. При этом, несмотря на более высокое содержание иода, композиту $3,2\text{I}_2@\text{Ni1}$ присуща меньшая удельная электропроводность, чем его аналогу, синтезированному в жидкофазных условиях ($1,3 \cdot 10^{-7}$ См/см [19]). Аналогичная тенденция характерна и для изоструктурных комплексов цинка и никеля: композиты никельсодержащих МОК, несмотря на более высокое содержание иода, имеют меньшие значения электропроводности, чем цинксодержащие. С другой стороны, композит $\text{I}_2@\text{Zn1}$, полученный сорбцией иода в жидкой фазе и характеризующийся наименьшим содержанием иода, как и исходный МОК, является диэлектриком. Полученные данные позволяют высказать предположение, что для появления проводимости в композитах $\text{I}_2@\text{МОК}$ необходимо некое оптимальное содержание иода. При этом наблюдающиеся особенности зависимости электропроводящих свойств материалов от природы иона металла и способа их приготовления связаны с упаковкой молекул иода и иодид(полиидид)-анионов в матрице МОК и нуждаются в дальнейших исследованиях.

Таким образом, в настоящей работе получены и изучены методом рентгеноструктурного анализа новые изоструктурные металл-органические каркасы

на основе 4,4'-оксибисбензоата и макроциклических катионов цинка(II) и никеля(II). Показано, что взаимодействие с парами иода синтезированных соединений, а также описанных нами ранее комплексов этих же катионов с 4,4'-дифенилдикарбонатом приводит к образованию композитов, содержание иода в которых существенно выше, чем в случае материалов, полученных методом жидкофазной сорбции. Методом ЭПР-спектроскопии установлено, что в случае никельсодержащих МОК имеет место окисление иона металла с образованием никеля(III), что способствует увеличению их сорбционной емкости по сравнению с цинксодержащими аналогами. Измерены электрофизические характеристики полученных материалов и показано, что композитам на основе соединений цинка присуща более высокая электронная проводимость, чем аналогичным соединениям никеля.

Авторы выражают благодарность В. С. Дядюну за помощь в изучении проводимости композитов и И. П. Вороне за измерение спектров ЭПР. С. Шова благодарит Министерство национального образования Румынии, CNCS-UEFISCDI (проект PN-II-ID-PCE-2012-4-0261) за финансовую поддержку работы.

Литература

- Metal-Organic framework materials* / Eds. L. R. Mac-Gillivray, C. M. Lukehart. — Hoboken : John Wiley and Sons, 2014.
- Sun L., Campbell M. G., Dinca M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2016. — **55**, N 11. — P. 3566—3579.
- Kaur R., Kim K.-H., Paul A. K., Deep A. // *J. Mater. Chem. A.* — 2016. — **4**, N 11. — P. 3991—4002.
- Lei J., Qian R., Ling P. et al. // *TrAC, Trends Anal. Chem.* — 2014. — **58**. — P. 71—78.
- Morozana A., Jaouen F. // *Energy and Environ. Sci.* — 2012. — **5**, N 11. — P. 9269—9290.
- Allendorf M. D., Foster M. E., Léonard F. et al // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2015. — **6**, N 7. — P. 1182—1195.
- Kim D., Kim D. W., Hong W. G., Coskun A. // *J. Mater. Chem. A* — 2016. — **4**, N 20. — P. 7710—7717.
- Zeng M.-H., Wang Q.-X., Tan Y.-X. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2010. — **132**, N 8. — P. 2561—2563.
- Zeng M.-H., Yin Z., Tan Y.-X. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2014. — **136**, N 12. — P. 4680—4688.
- Falaise C., Volkringer C., Facqueur J. et al. // *Chem. Commun.* — 2013. — **49**, N 87. — P. 10320—10322.
- Horike S., Sugimoto M., Kongpatpanich K. et al. // *J. Mater. Chem. A.* — 2013. — **1**, N 11. — P. 3675—3679.
- Lee D. Y., Kim E.-K., Shrestha N. K. et al // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2015. — **7**, N 33. — P. 18501—18507.
- Lappin A. G. // *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* / Ed. A. G. Sykes. — San Diego : Acad. press, 1988. — Vol. 32. — P. 241—295.
- Kim H., Suh M. P. // *Inorg. Chem.* — 2005. — **44**, N 4. — P. 810—812.
- Cheon Y. E., Suh M. P. // *Chem. Eur. J.* — 2008. — **14**, N 13. — P. 3961—3967.
- Андрійчук И. Л., Цымбал Л. В., Лампека Я. Д. // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2009. — **45**, № 5. — С. 295—299. — [Theor. Exp. Chem. — 2009. — **45**, N 5. — P. 308—312 (Engl. Transl.)]
- Андрійчук И. Л., Цымбал Л. В., Лампека Я. Д. // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2009. — **45**, № 4. — С. 239—244. — [Theor. Exp. Chem. — 2009. — **45**, N 4. — P. 252—257 (Engl. Transl.)].
- Suh M. P., Moon H. R., Lee E. Y. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2006. — **128**, N 14. — P. 4710—4718.
- Гуртовой Р. И., Цымбал Л. В., Кузьмин Р. Н. и др. // *Теорет. и эксперим. химия* — 2016. — **52**, № 2. — С. 103—108. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 2. — P. 104—110 (Engl. Transl.)].
- Liu Q.-K., Maa J.-P., Dong Y. B. // *Chem. Commun.* — 2011. — **47**, N 25. — P. 7185—7187.
- Arici M., Yeşilek O. Z., Taş M., Demiral H. // *Inorg. Chem.* — 2015. — **54**, N 23. — P. 11283—11291.
- Гуртовой Р. И., Цымбал Л. В., Шова С., Лампека Я. Д. // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2016. — **52**, № 1. — С. 40—46. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 1. — P. 44—50 (Engl. Transl.)].
- Lampeka Ya. D., Tsybmal L. V., Barna A. V. et al. // *Dalton Trans.* — 2012. — **41**, N 14. — P. 4118—4125.
- Spek A. L., PLATON, A Multipurpose crystallographic tool, v. 1.16, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2001.
- Wirnsberger G., Fritzer H. P., Popitsch A. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* — 1996. — **35**, N 23/24. — P. 2777—2779.

Поступила в редакцию 30 сентября 2016 г.
В окончательном варианте 6 октября 2016 г.

Спектральні характеристики і електронна провідність композитів, одержаних взаємодією парів йоду з ізоструктурними цинк-і нікельвмісними метал-органічними каркасами

R. I. Gurtoviy¹, L. V. Tsybal¹, S. Shova (S. Shova)², Ya. D. Lampeka¹

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

² «Petru Poni» Institute of Macromolecular Chemistry
Aleea Grigore Ghica Voda 41A, RO-700487 Iasi, Romania

Показано, що взаємодія з парами йоду ізоструктурних метал-органічних каркасів, утворених катіонними макроциклічними комплексами нікелю або цинку та 4,4'-дифенілдикарбоксилатом або 4,4'-оксибісбензоатом, приводить до утворення композитів, вміст йоду і яких суттєво вищий, ніж у випадку матеріалів, одержаних методом сорбції з розчинів. Встановлено, що у випадку взаємодії нікельвмісних МОК з йодом має місце окиснення іона металу з утворенням нікелю(III), що сприяє підвищенню їх сорбційної ємності порівняно з цинквмісними аналогами. Показано, що композитам на основі сполук цинку притаманна більш висока електронна провідність, ніж аналогічним сполукам нікелю.

Ключові слова: координаційні полімери, дифенілдикарбоксилат, оксибісбензоат, цинк(II), нікель(II), нікель(III), йод, композити, електронна провідність.

Spectral Characteristics and Electronic Conductivity of the Composites Prepared via Interaction of Iodine Vapours with Isostructural Zinc- and Nickel-Containing Metal–Organic Frameworks

R. I. Gurtoviy¹, L. V. Tsybal¹, S. Shova², Ya. D. Lampeka¹

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

² «Petru Poni» Institute of Macromolecular Chemistry
Aleea Grigore Ghica Voda 41A, RO-700487 Iasi, Romania

It is shown that the interaction of isostructural metal–organic frameworks formed by cationic nickel or zinc macrocyclic complexes and 4,4'-diphenyldicarboxylate or 4,4'-oxybisbenzoate with iodine vapours leads to formation of composites with essentially higher iodine content as compared to materials prepared via sorption from solution. As revealed by EPR spectroscopy, during the interaction of the nickel-containing MOFs with iodine an oxidation of the metal ion take place thus enhancing their sorption capacity as compared to zinc-containing analogues. It is shown that composites based on zinc display higher electronic conductivity as compared with analogous nickel compounds.

Key words: coordination polymers, diphenyldicarboxylate, oxybisbenzoate, zinc(II), nickel(II), nickel(III), iodine, composites, electronic conductivity.