

**ПРИНЦИПИ СТВОРЕННЯ
ПОРИСТИХ КООРДИНАЦІЙНИХ
ПОЛІМЕРІВ**

ТИПИ ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ

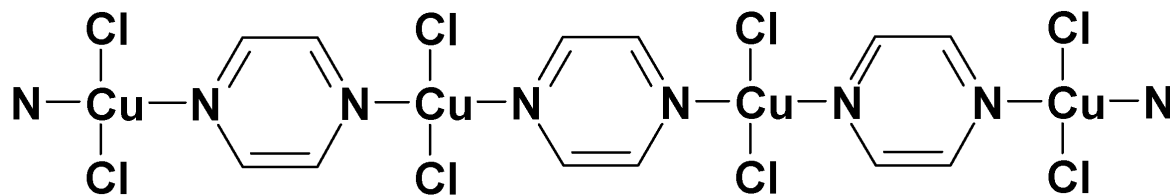
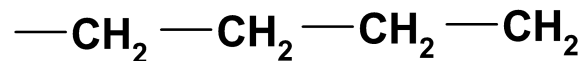
	Переваги	Недоліки
Пористе вугілля Нанотрубки	<i>Простота отримання. Висока термічна стабільність в неокислювальному середовищі</i>	<i>Низька стійкість до окисників. Неоднорідність пористої структури</i>
Кремнеземні матеріали (MCM-41, SBA-15)	<i>Однорідність пористої структури. Простота модифікації шляхом заповнення пор</i>	<i>Низька термічна стійкість (часто). Низька стійкість в лужних розчинах</i>
Цеоліти, алюмосилікати	<i>Однорідність пористої структури. Низька вартість (у випадку природніх сорбентів)</i>	<i>Низька стійкість в лужних розчинах. Важкість модифікації (через малий розмір пор)</i>

ТИПИ ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ

	Переваги	Недоліки
Пористі фосфати	<i>Однорідність пористої структури. Можливість варіації 3d металу у складі речовини.</i>	<i>Складність (часто – неможливість) зміни характеристик пористої структури в широких межах</i>
Пористі координаційні полімери	<i>Однорідність пористої структури. Простота варіювання характеристик. Унікальні сорбційні властивості. Простота введення структурних елементів з заданими властивостями.</i>	<i>Низька термічна стабільність. Висока вартість (як правило)</i>

Координаційні полімери – хімічні сполуки, в яких окремі структурні елементи (мономери) зв'язано координаційними зв'язками (на відміну від “звичайних” полімерів, в яких мономери зв'язано ковалентними зв'язками, як правило між елементами 2 періоду)

Координаційний зв'язок – зв'язок іону металу (найчастіше метал 3 періоду) з атомом, що має неподілену електронну пару (найчастіше елементи 2 або 3 періоду)



Концепція «будівельних блоків»

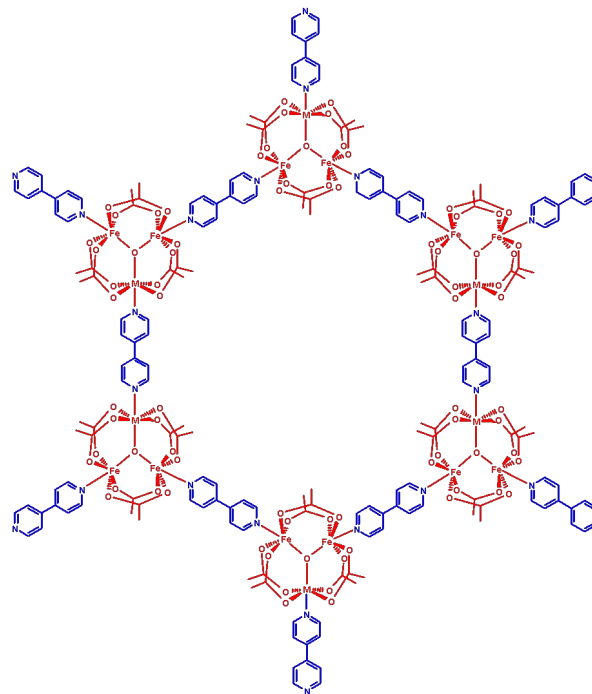
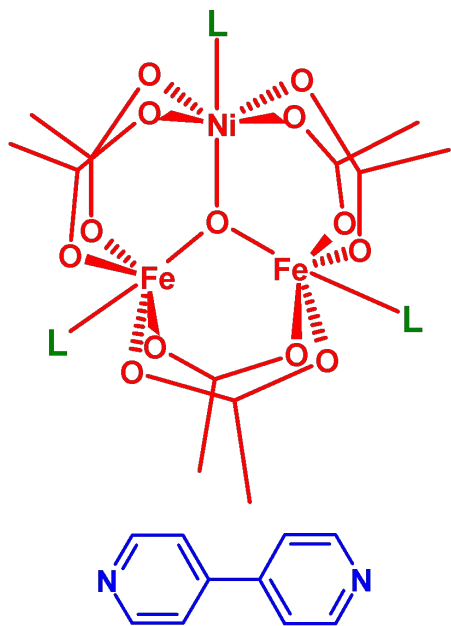
Координаційний полімер може бути побудовано шляхом поєднання певних частинок (“будівельних блоків”), які зв’язуються одна з іншою за рахунок утворення координаційних зв’язків і входять в склад полімеру в незмінному стані (за виключенням можливого заміщення малих молекул в координаційних сферах іонів металів).

Такі блоки найчастіше являюся собою:

- моноядерні або поліядерні комплекси металів, що мають вакантні місця в координаційних сферах іонів металів або місця, зайняті молекулами розчинника, який може бути легко заміщений іншим лігандом;**
- місткові ліганди, найчастіше – органічні молекули з певною заданою топологією.**

Концепція «будівельних блоків»

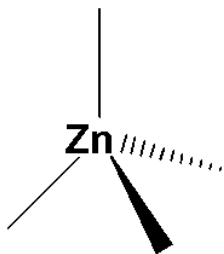
Описувати систему з використанням концепції «будівельних блоків» є доцільним при використанні складних частинок (молекул, іонів) для побудови координаційного полімеру, тобто таких частинок, які самі побудовано з окремих складових.



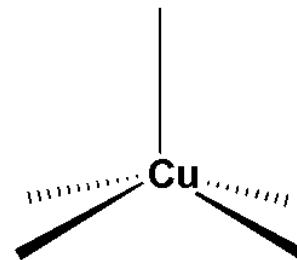
Деякі можливі топології іонів металів (напрямки зв'язування лігандів)



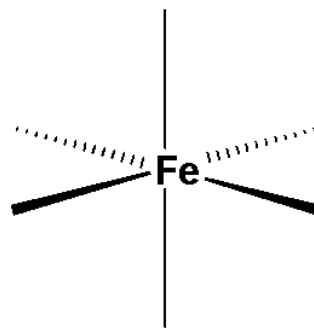
лінійна



тетраедр



**квадратна
піраміда**

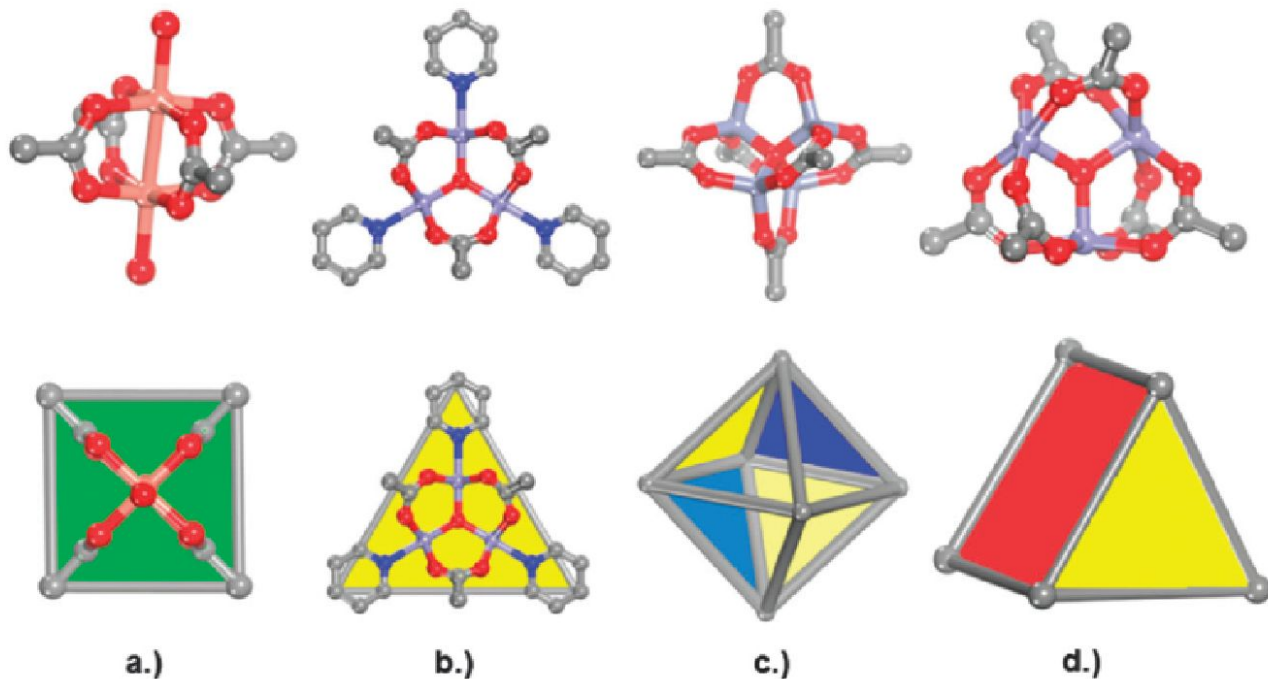


октаедр

Полядерні комплекси і полядерні «будівельні блоки»

Рисунок з роботи:

J. J. Perry IV, J. A. Perman and M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1400

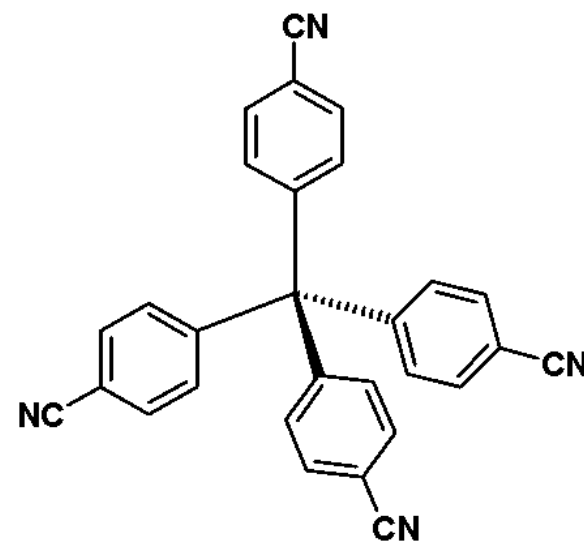
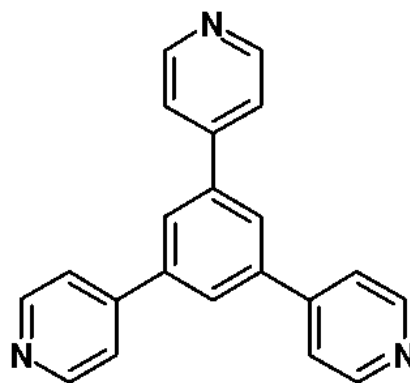
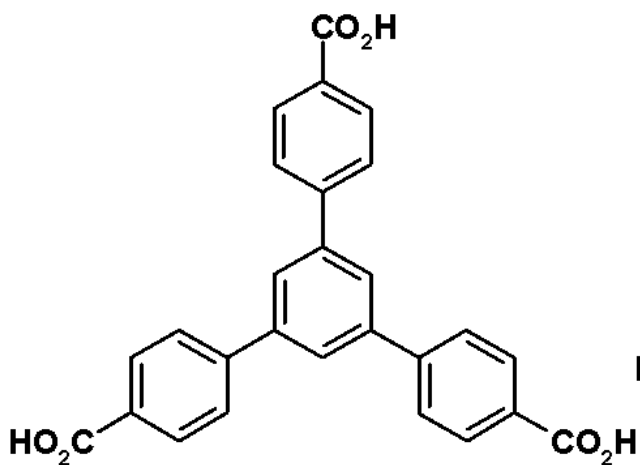
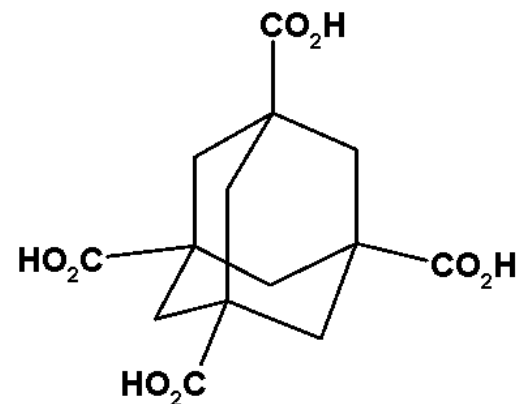
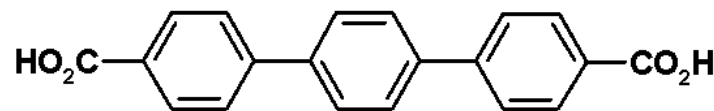
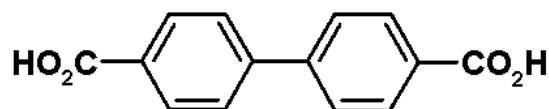
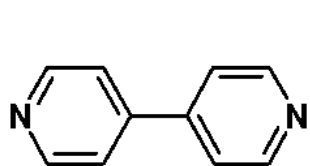


(a) Ацетат міді(II), представник комплексів $[M_2(O_2CR)_4L_2]$ (M = перехідний метал, L = аксіальний ліганд).

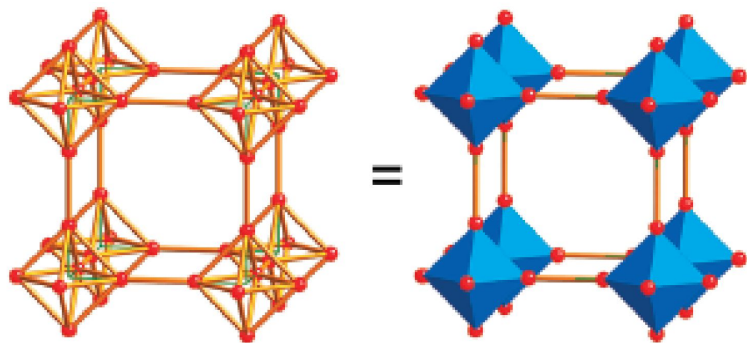
Основний ацетат хрому(III), представник комплексів $[M_3O(O_2CR)_6L_3]$ - трикутник (b) або трикутна призма (d).

(c) Основний ацетат цинку – представник сполук $[M_4O(O_2CR)_6]$

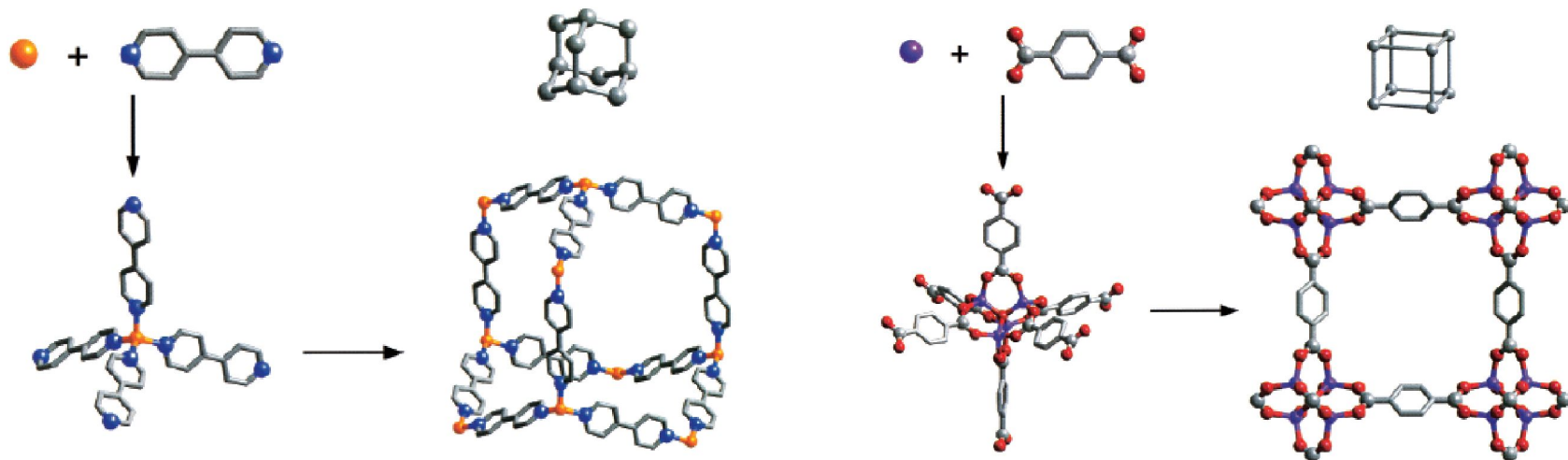
Можливі топології місткових лігандів (напрямки зв'язування іонів металів)



УТВОРЕННЯ ПОРИСТИХ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ

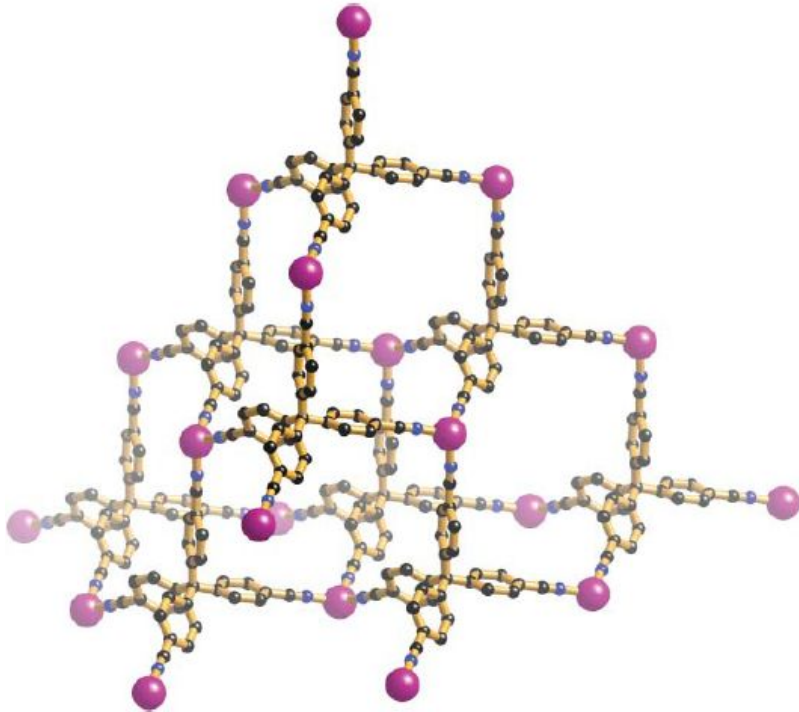


M. O'Keeffe, O. M. Yaghi
Chem. Rev. 2012, 112, 675

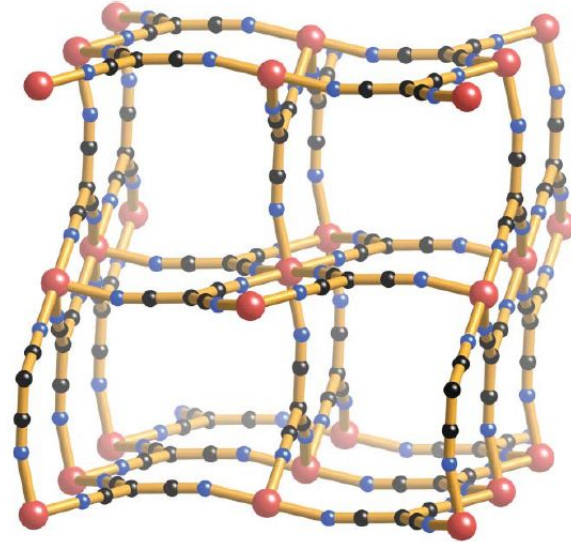


M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi
Acc. Chem. Res. **2001**, 34, 319

СТРУКТУРНІ ТИПИ ПОРИСТИХ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ

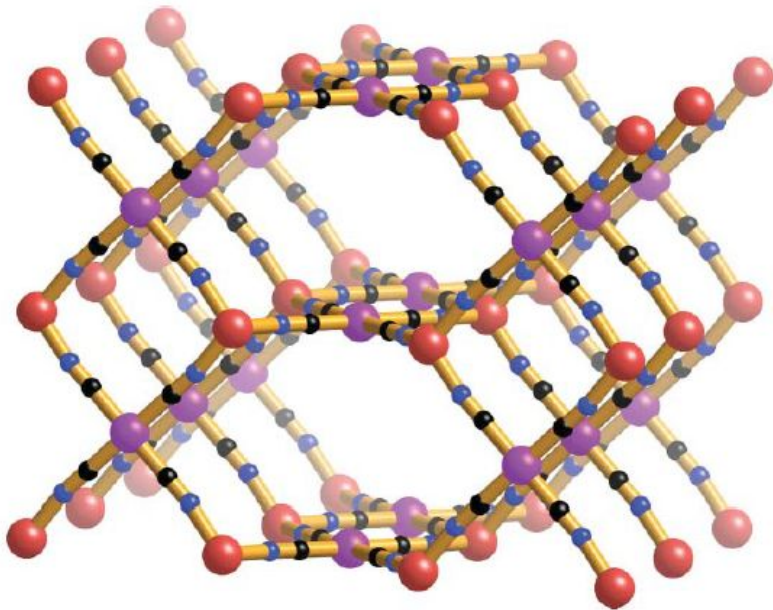


Структурний тип алмазу
 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4)^+]_n$

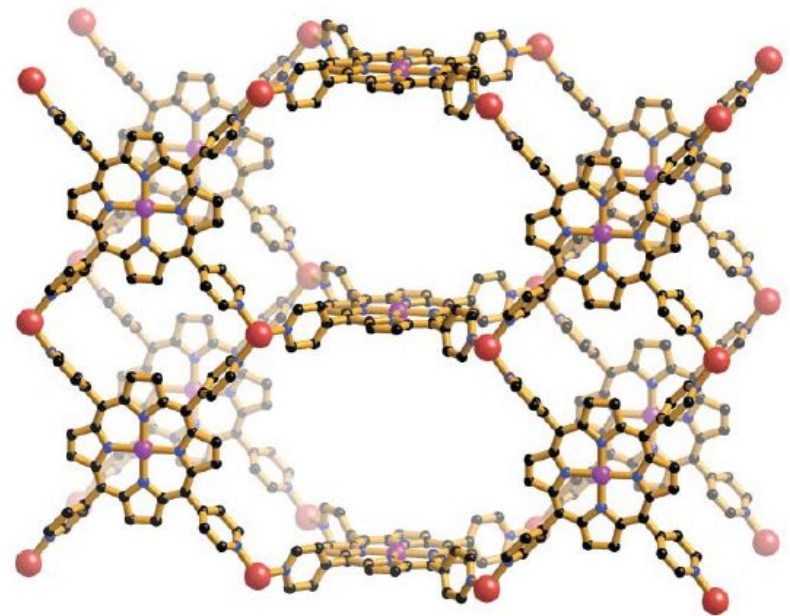


Структурний тип рутилу
 $[\text{ZnC}(\text{CN})_3]_n$

СТРУКТУРНІ ТИПИ ПОРИСТИХ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ

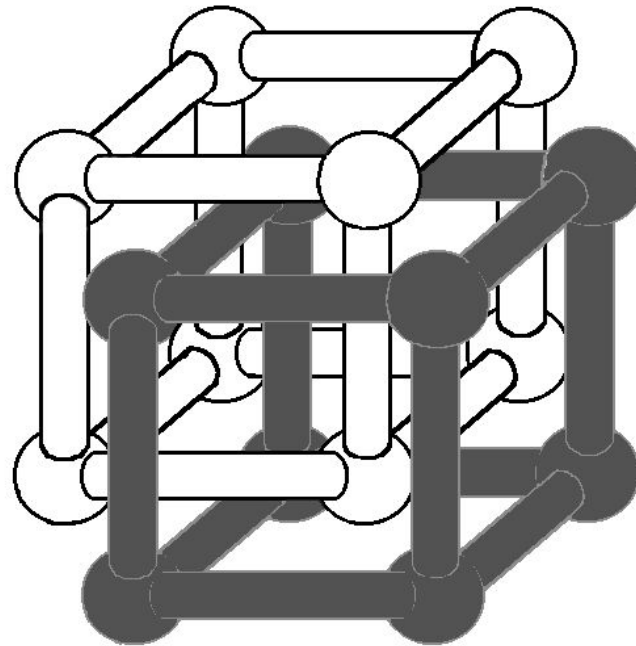
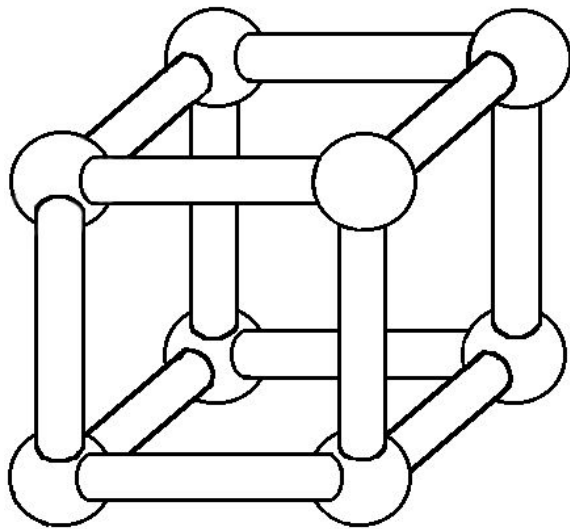


Структурний тип PtS
 $[\text{Cu}(\text{Pt}(\text{CN})_4^-)]_n$



Структурний тип PtS
 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{trpp})^+)]_n$

ІНТЕРПЕРЕНТАЦІЯ (ВЗАЄМОПРОНИКНЕННЯ) ПІДГРАТОК ПОРИСТИХ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ

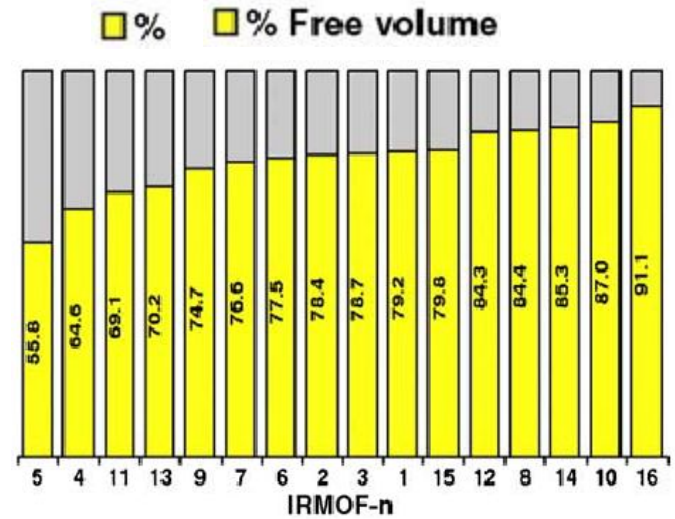
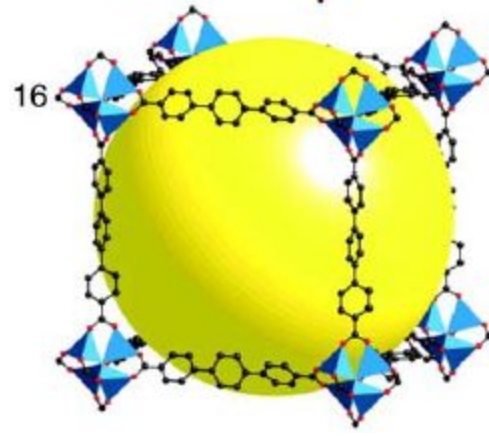
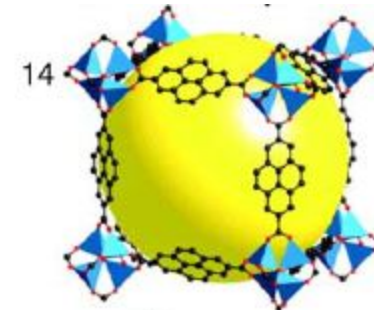
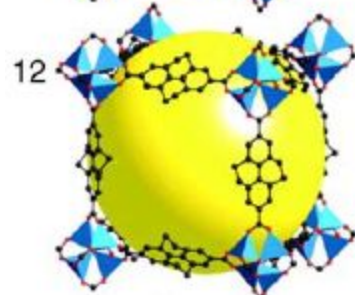
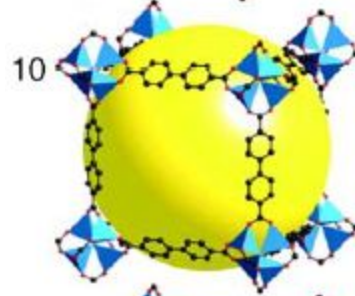
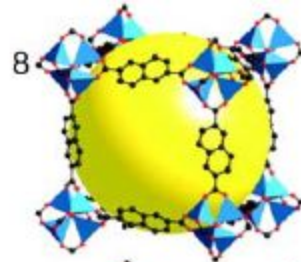
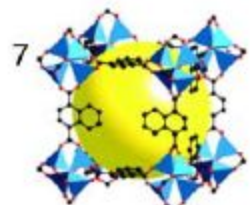
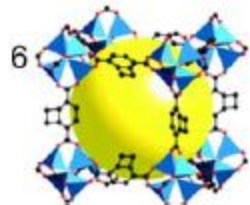
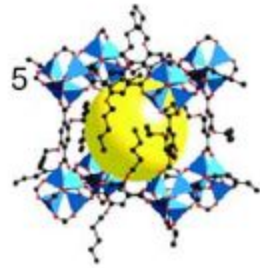
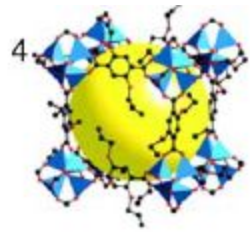
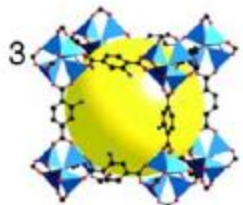
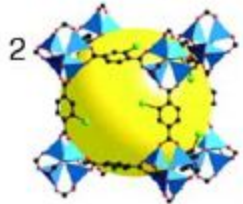
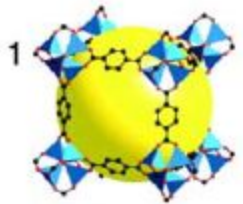
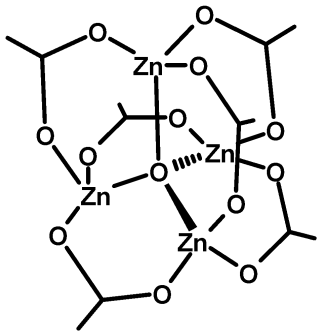


Шляхи уникнення інтерперентації:

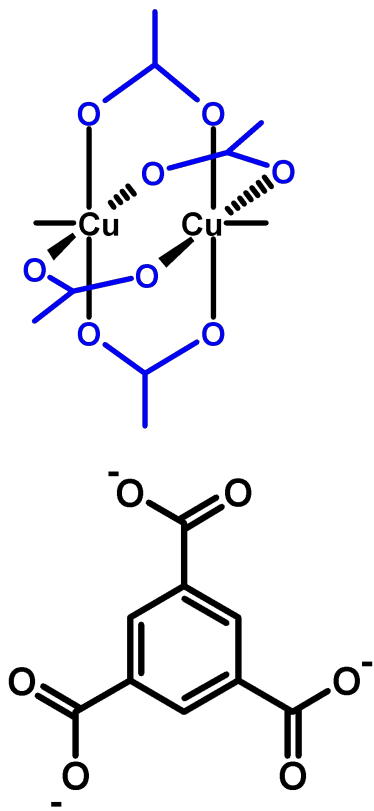
- синтез при низьких концентраціях реагентів;
- використання темплатів

**КООРДИНАЦІЙНІ
ПОЛІМЕРИ РІЗНОЇ
ВИМІРНОСТІ**

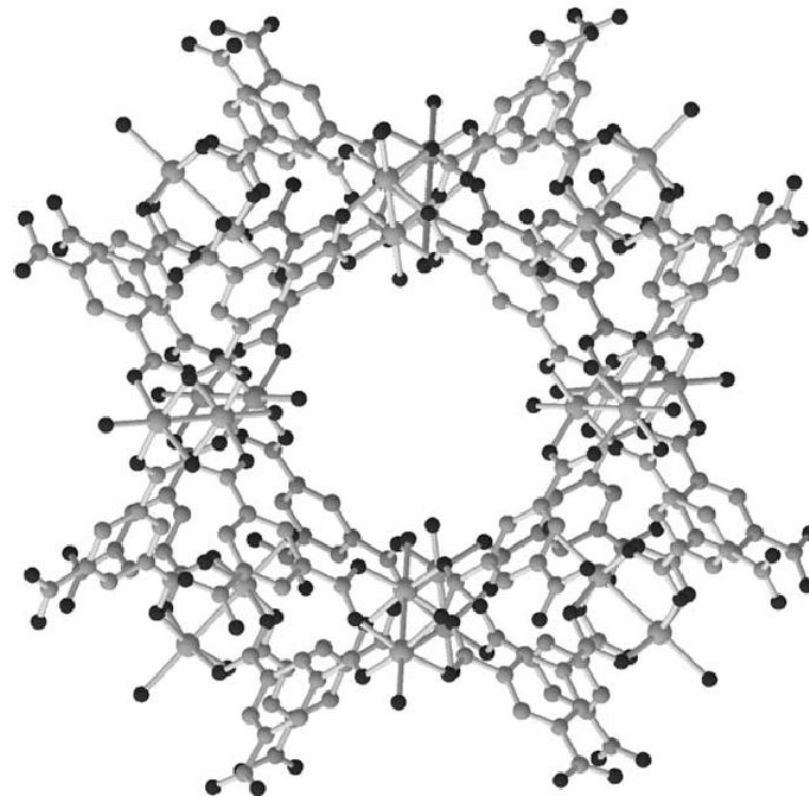
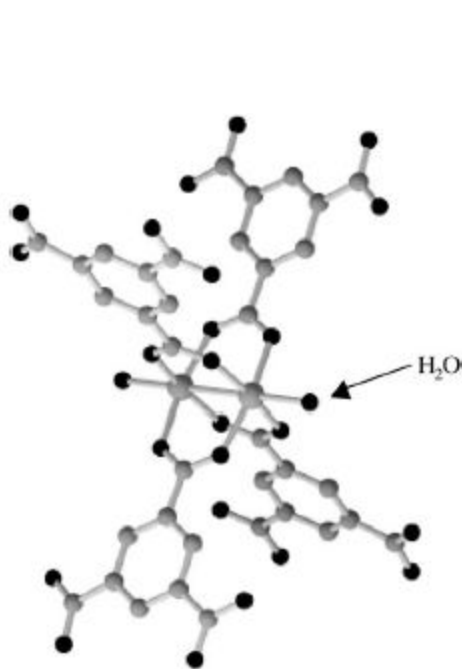
ПОРИСТІ 3D-КООРДИНАЦІЙНІ ПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ $Zn_4O(O_2CR)_6$



ПОРИСТІ 3D-КООРДИНАЦІЙНІ ПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$

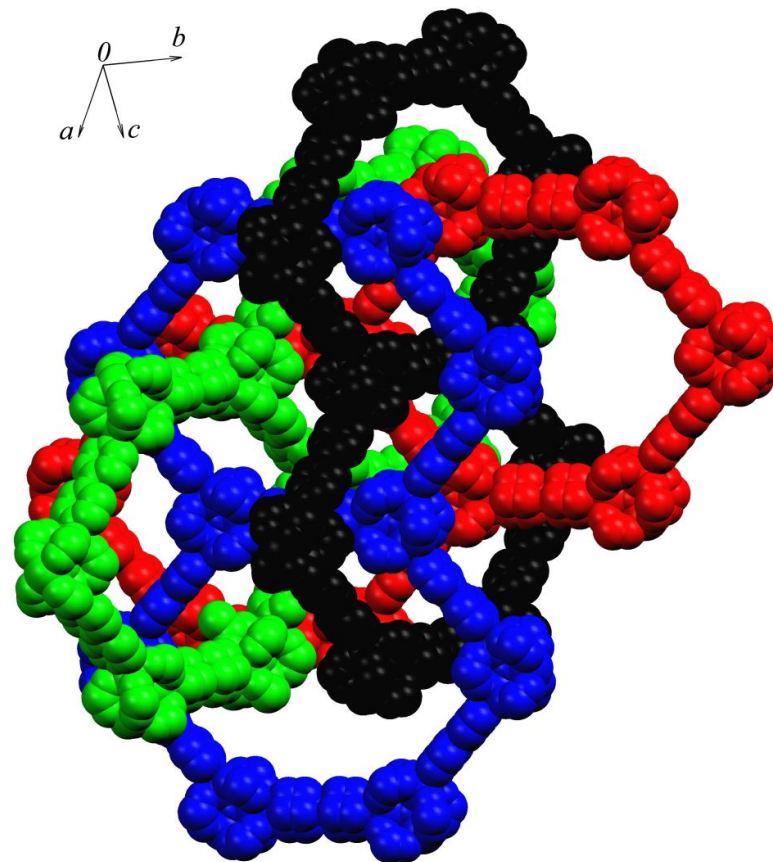
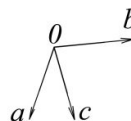
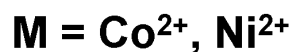
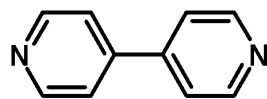
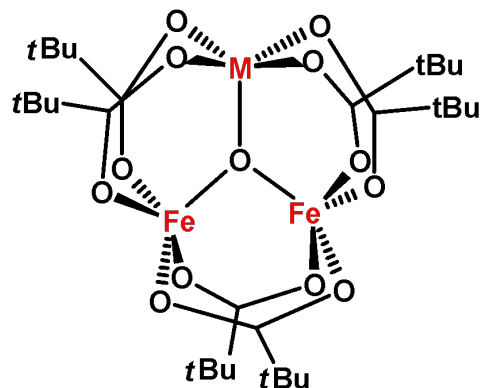


BTC³⁻



$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$

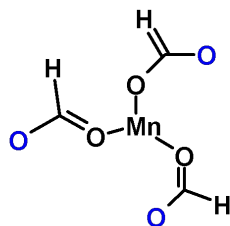
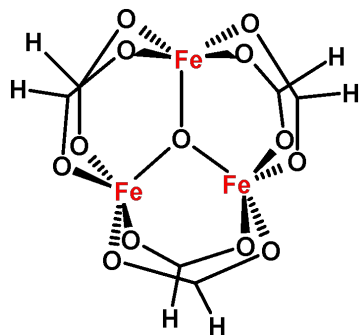
2D-КООРДИНАЦІЙНІ ПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{O}_2\text{C-}t\text{Bu})_6$



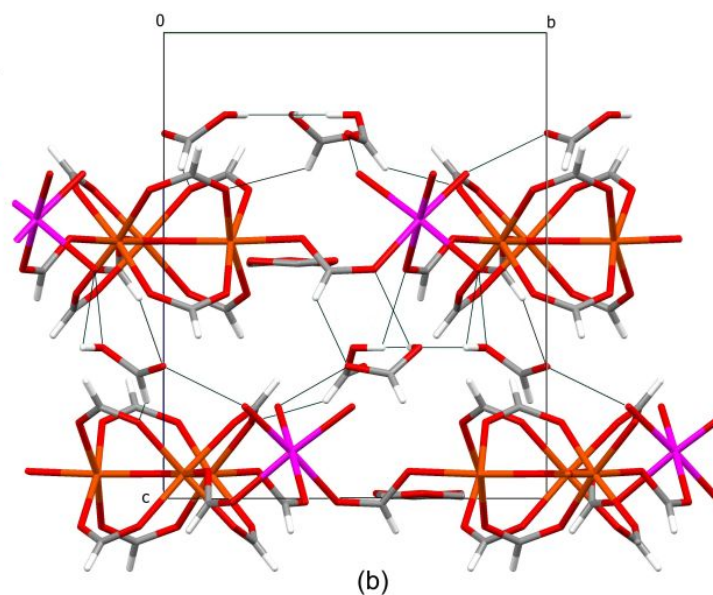
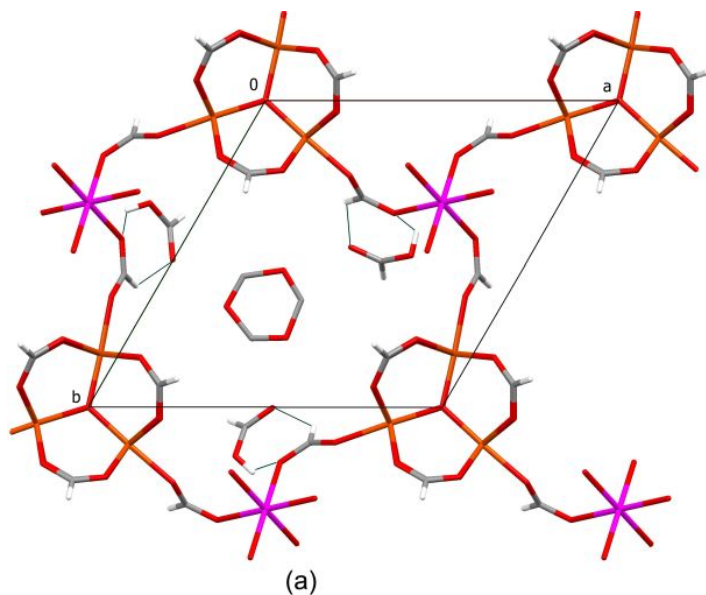
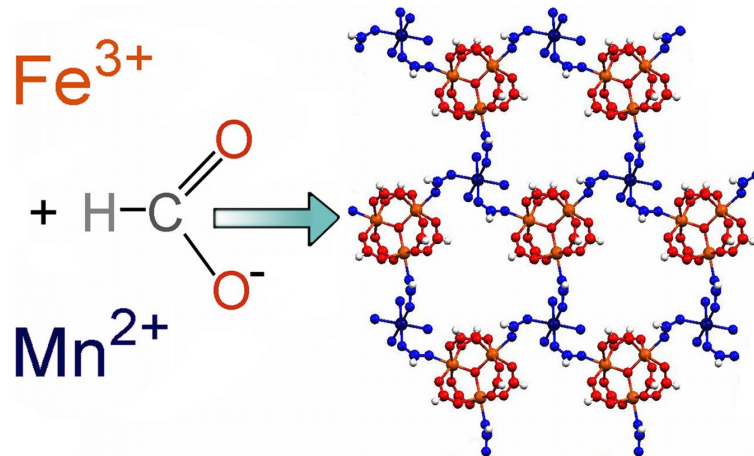
R. A. Polunin, S. V. Kolotilov, M. A. Kiskin, O. Cador, E. A. Mikhalyova, A. S. Lytvynenko, S. Golhen, L. Ouahab, V. I. Ovcharenko, I. L. Eremenko, V. M. Novotortsev, V. V. Pavlishchuk
Eur. J. Inorg. Chem., 2010, 5055–5057.

2D-КООРДИНАЦІЙНІ ПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{O}_2\text{CH})_6$

A. S. Lytvynenko, S. V. Kolotilov, O. Cador,
K. S. Gavrilenko, S. Golhen, L. Ouahab,
V. V. Pavlishchuk *Dalton Trans.* 2009, 3503.

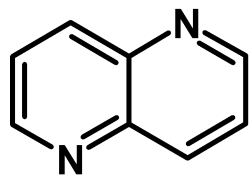


3 молекули води
не показано

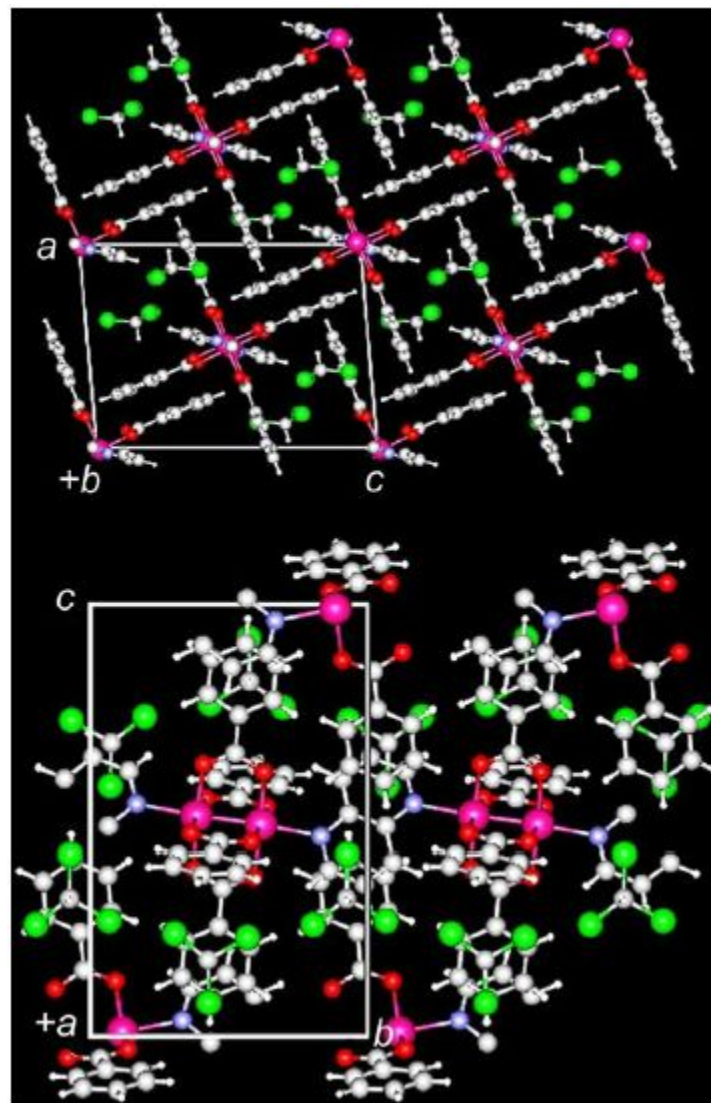
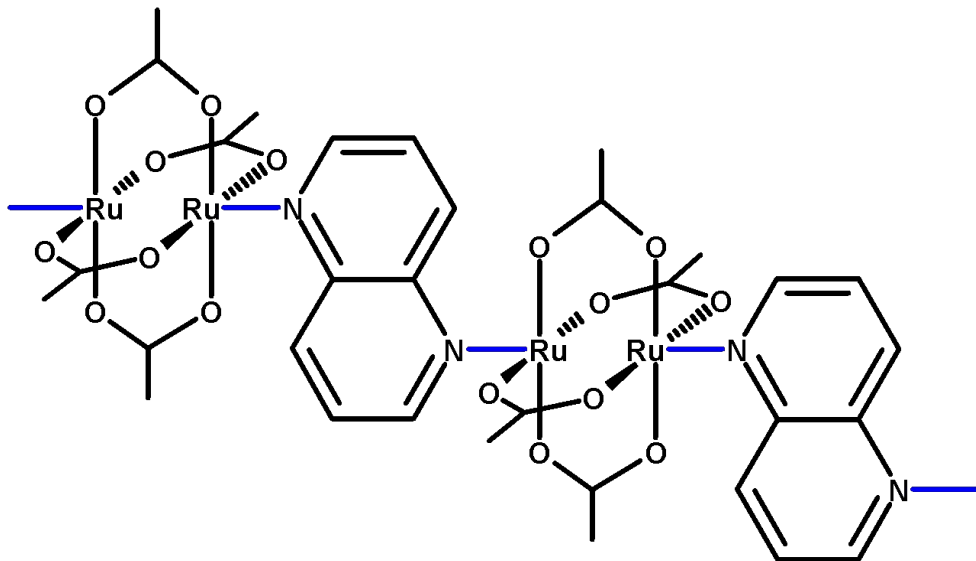


ПОРИСТІ 1D-КООРДИНАЦІЙНІ ПОЛІМЕРИ

S. Takamizawa, E. Nakata, T. Saito *Inorg. Chem. Comm.* 2004, 7, 125

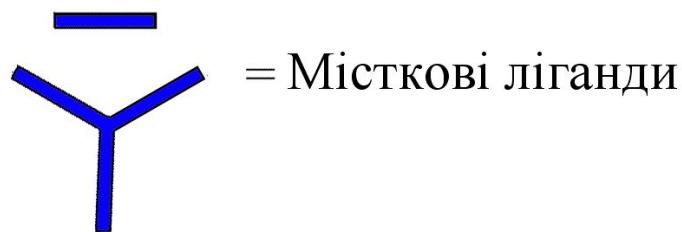
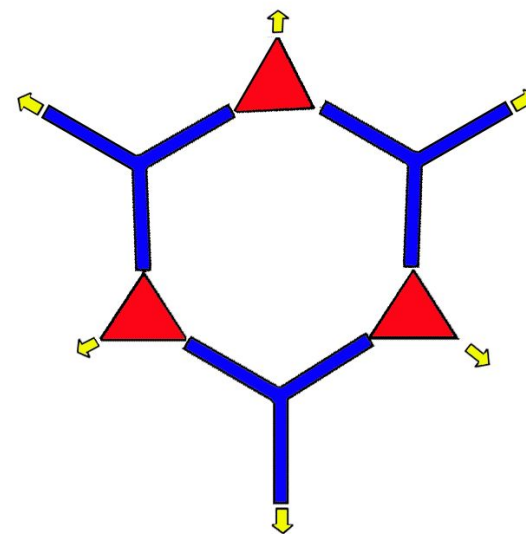
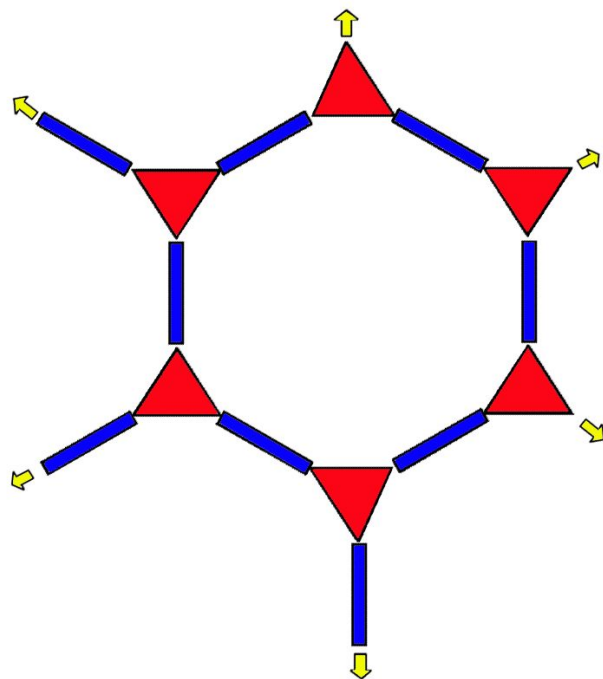
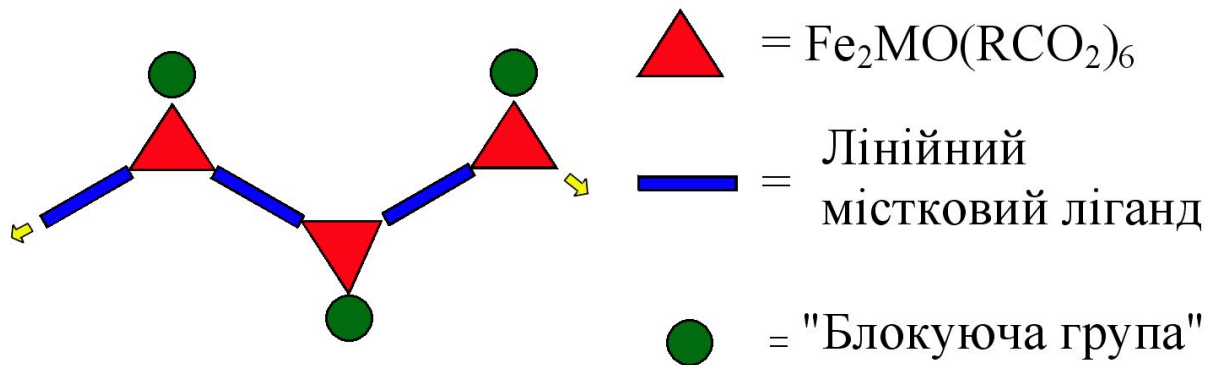


npd

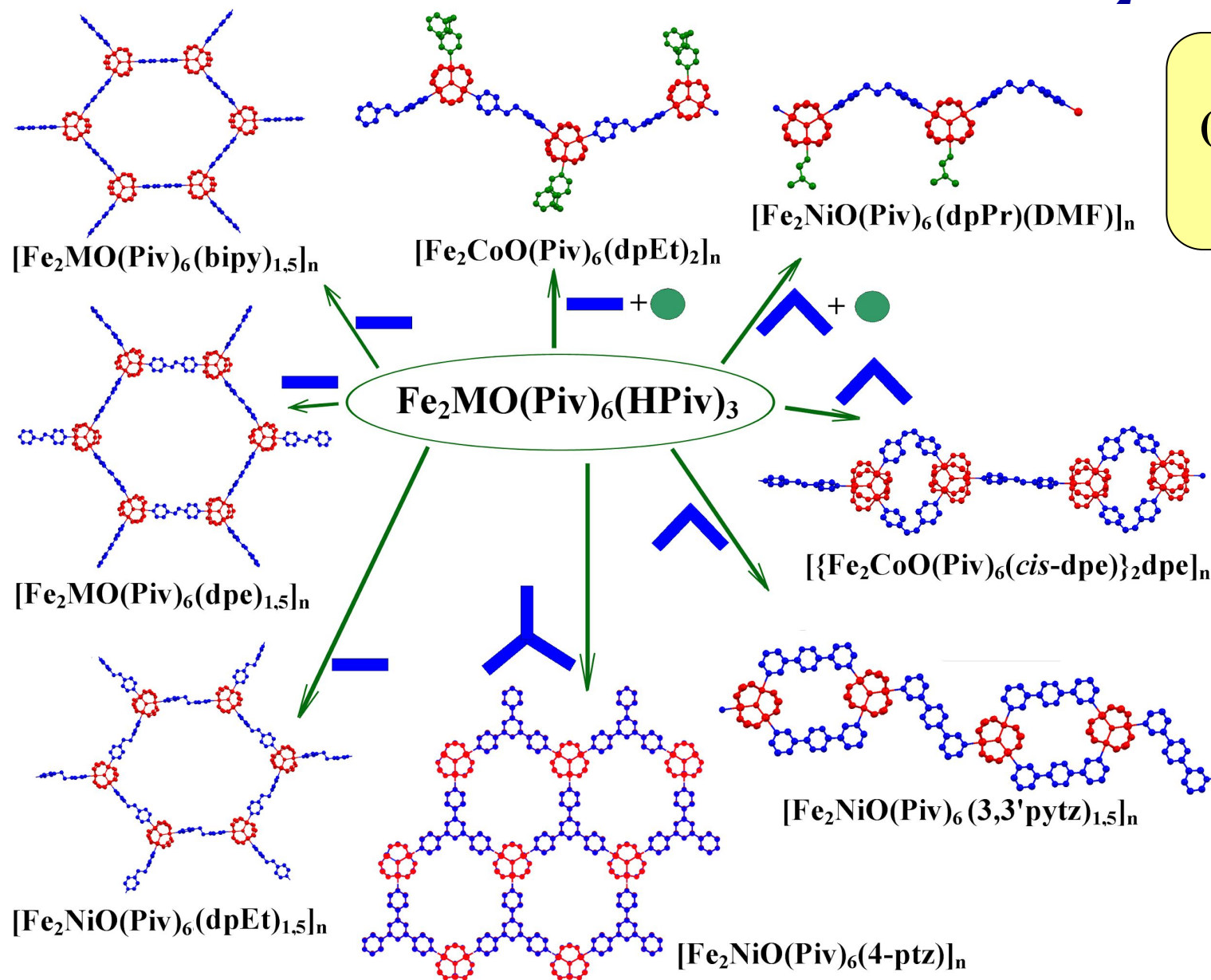


ВИКОРИСТАННЯ ГОТОВИХ “БУДІВЕЛЬНИХ БЛОКІВ”

Вплив будови місткових лігандів на будову координаційних полімерів на основі триядерних комплексів $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{RCO}_2)_6$

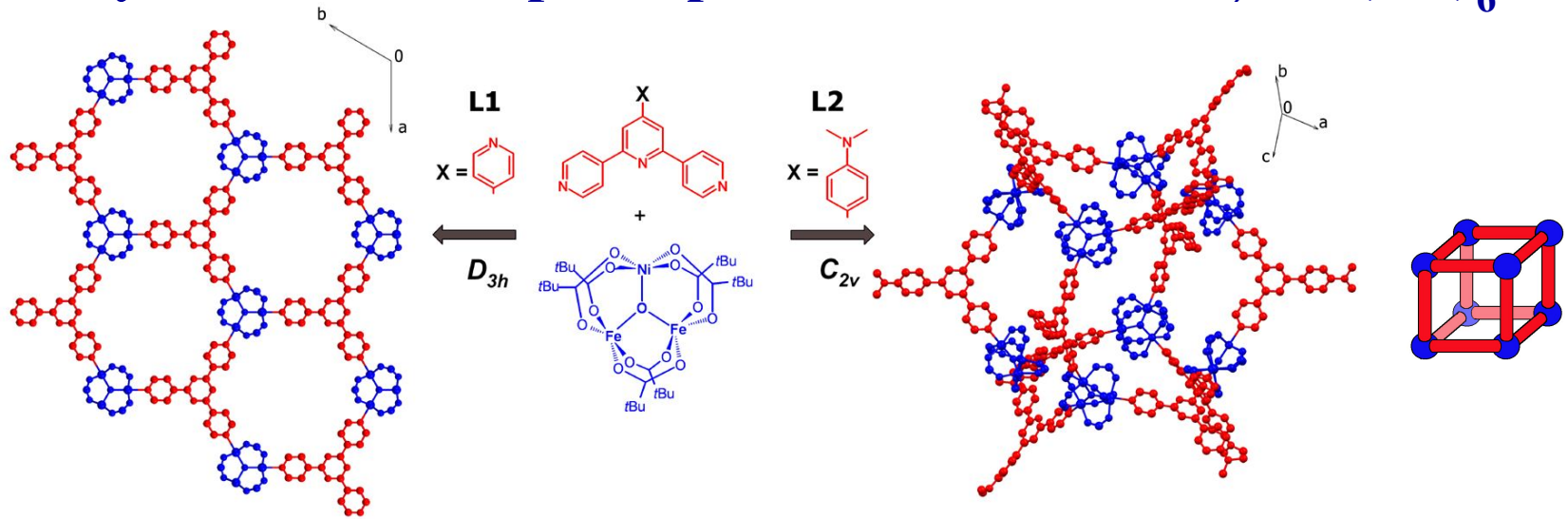


Вплив будови місткових лігандів на будову координаційних полімерів на основі триядерних комплексів $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6$

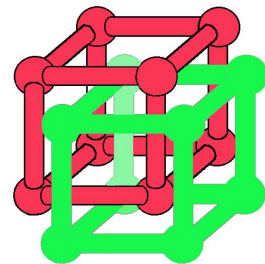
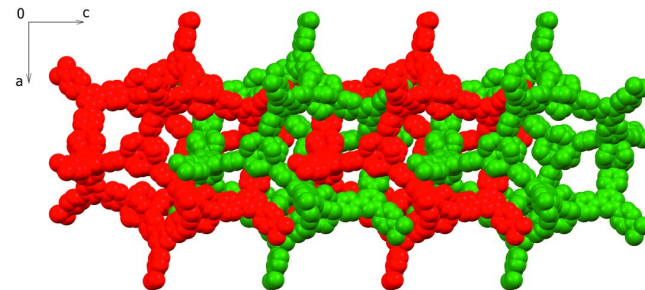
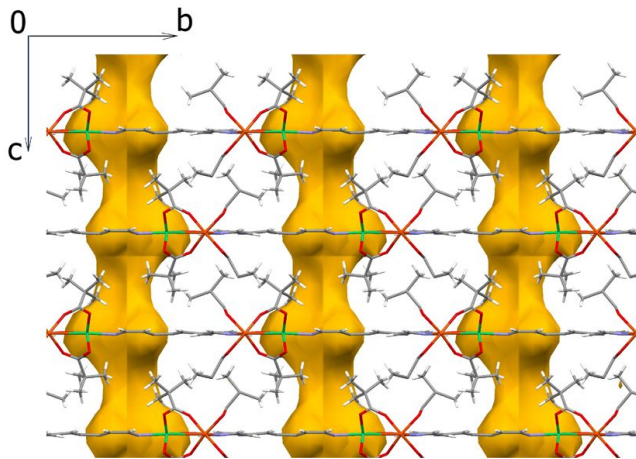


$\text{Piv}^- = (\text{CH}_3)_3\text{C-CO}_2^-$
 $\text{M}^{2+} = \text{Co, Ni}$

Вплив будови місткового ліганду на структуру поліядерної сполуки на основі триядерних комплексів $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6$



2



Фрагменти кристалічних ґраток комплексів