

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ
А.Е. АРБУЗОВА КАЗАНСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК**

Методическое пособие

**«Metal-Organic Frameworks (MOF), или
металлорганические координационные полимеры
(МКОП)»**

Казань – 2013

Введение

Сегодня в научных кругах учёные-химики всё чаще и чаще употребляют словосочетание Metal-Organic Framework (металлорганические координационные полимеры), сокращённо MOF (МКОП), или более обще координационные полимеры. А некоторые из них, работая на стыке двух областей химии – органической и неорганической, занимаются синтезом новых лигандов, на основе которых создают новые МКОП, обладающие свойствами, практически полезными в широком спектре областей, таких как катализ, люминесценция, магнетизм, хранение, транспортировка и разделение газов, нелинейная оптика, хранение энергии. Более того на основе некоторых МКОП уже созданы используемые материалы. Мы в данном пособии постараемся разобраться, что же представляют собой эти самые металлорганические координационные полимеры, а также попробуем получить их сами.

Определение понятия металлорганические координационные полимеры

Metal-Organic Framework, или металлорганические координационные полимеры, представляют собой соединения, состоящие из ионов металлов или кластеров, соединённых между собой жесткими органическими молекулами, таким образом чтобы формировались одно-, двух- или трехмерных структуры, которые одновременно должны быть пористыми.

Более формально Metal-Organic Framework, сокращенно MOF, представляют собой координационные сети с органическими лигандами, содержащие потенциальные пустоты – поры. Координационные сети – это координационные соединения, расширенные с помощью повторяющихся координационных звеньев, в одной цепочке и в то же время с поперечными связями между двумя или более отдельными цепями. Или более обще, координационные полимеры представляют собой координационные соединения с повторяющимися координационными звеньями, расположенными в 1, 2 или 3 измерениях¹.

Краткая история возникновения MOF (МКОП)

Первый металлорганический координационный полимер ещё в 1897 году получили Hofmann и Kuspert. Они получили комплекс в виде кристаллов путём медленной диффузии бензола в аммиачный раствор $\text{Ni}(\text{CN})_2$. Pfeiffer в 1927 году и Feigl в 1944 году предположили, что структура комплекса Hofmann состоит из Ni-мономеров, скоординированных на бензол как боковая форма. (Схема 1).

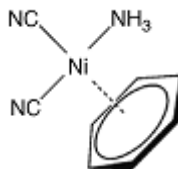


Схема 1.

Наконец, в 1954 году Powell уточнил структуру комплекса Hofmann с помощью рентгеновского анализа. (Схема 2).

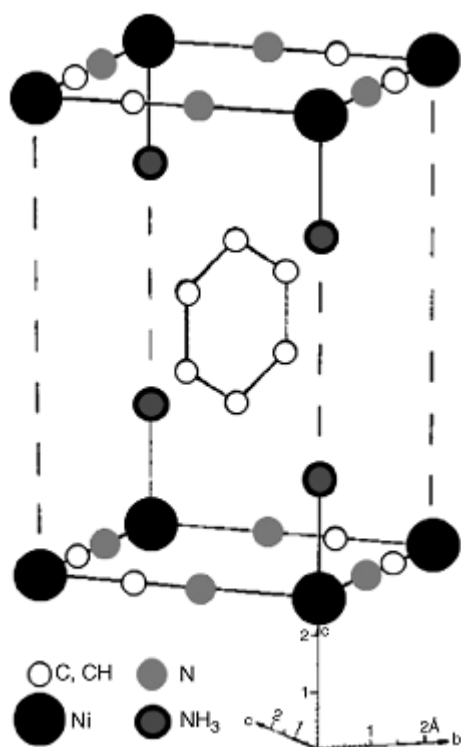


Схема 2.

Атомы никеля ковалентно связаны друг с другом посредством CN-групп, таким образом, что образуются двумерные слои, расположенные параллельно друг другу. Из каждого слоя две amino-группы выступают по направлению к соседнему слою, создавая ряд полостей, в которые включены молекулы бензола.

Позже различными учёными был синтезирован целый ряд комплексов, являющихся модификацией комплекс Hofmann. Это вдохновило учёных на разработку стратегий, направленных на поиск нового класса материалов. Во всём мире исследователи направили свою синтетическую мысль на разработку методов синтеза материалов, имеющих большие полости. Толчком для этого стало предположение, что если в комплексе Hofmann заменить CN-группы на жёсткие органические лиганды, можно получить большое разнообразие координационных металлорганических полимеров, имеющих полости точно настроенного размера.

Так в 1989 году Robson сообщил о первом МКОП, полученном в результате комплексообразования анионов Cu^{I} с тетраэдрическими мостиковыми лигандами. Его целью было получение твёрдого трёхмерного полимерного материала путём связывания металлических центров тетраэдрическими или октаэдрическими лигандами. Он получил бесконечные структуры общей формулы $\{\text{Cu}^{\text{I}}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN}_4)_4]\}^+\text{BF}_4^-$, состоящую из тетраэдрических центров, соединённых

вместе “веткоподобными” лигандами 4,4',4'',4'''-тетрацианотетрафенилметана. (Схема 3).

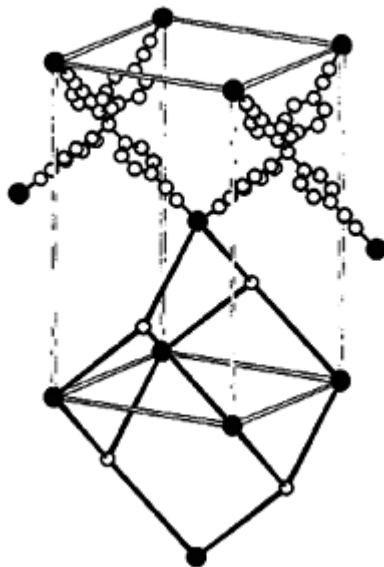


Схема 3.

На основании рентгеноструктурного анализа было установлено, что в полостях данного металлорганического координационного полимера находятся молекулы нитробензола (растворитель) и анионы BF_4^- . Также было установлено, что полости имеют объём приблизительно равный 700Å^3 и оценено, что 1/3 всего объёма кристалла занимает сама структура, а 2/3 – нитробензол и анионы BF_4^- .

Эта работа открыла новую стратегию, направленную на создание новых соединений, содержащих большие полости определённого размера и формы, путём связывания органических лигандов.

В 1994 году был синтезирован двумерный металлорганический координационный полимер общей формулы $[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)_2]$ (bpy =4,4'-дипиридил), содержащий большие полости, в которые могли инкапсулироваться молекулы-гостя. (Схема 4).

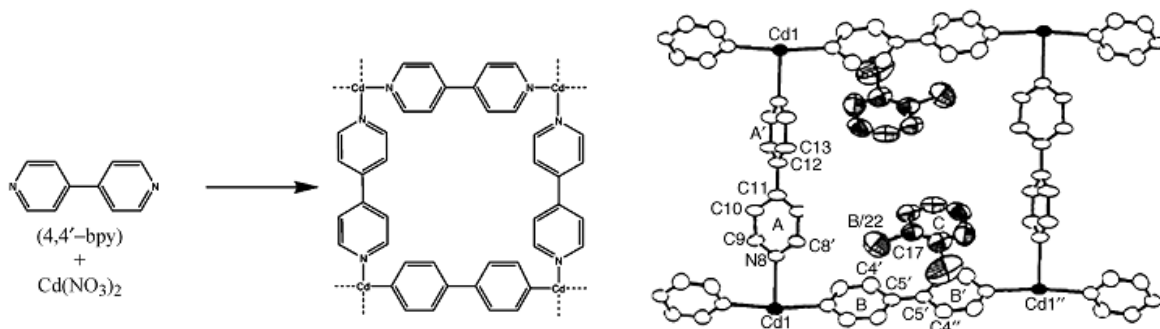


Схема 4. Атомы молекул-гостя отмечены штриховкой

В полостях данного полимера был осуществлен первый каталитический процесс в поровых металлоорганических координационных полимерах, а именно было проведено взаимодействие бензальдегида и цианотриметилсилана в дихлорметане с суспензированным порошком $[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)_2]$ (40°C , 24 часа), в результате которого был получен 2-(триметилсилокси)фенилацетонитрил с выходом 77%

Почти в то же самое время в 1995 году Zaworotko и соавторы сообщили о металлоорганическом координационном полимере общей формулы $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_2]\text{SiF}_6$ с большими каналами. Эффективный размер пор ($8 \times 8 \text{ \AA}^2$) сравним с размером пор хороших цеолитов. (Схема 5)



Схема 5.

В том же 1995 году Yaghi и соавторы сообщили об успешном сольвотермическом синтезе, в результате которого был получен ещё один металлоорганический координационный полимер, содержащий три одинаковых взаимопроникающих канала. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что общая формула данной структуры выглядит следующим образом $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1,5}]\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1,25}$, в полимере тригональные плоские центры Cu^{I} связаны 4,4'-бипиридинными лигандами, таким образом, что в результате образуется трехмерная поровая структура. (Схема 6).

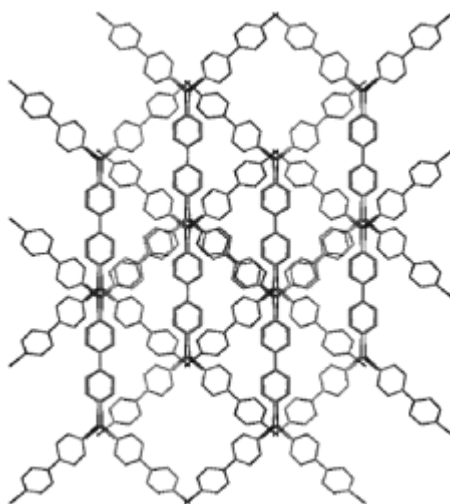


Схема 6.

Взаимопроникающие каналы в данной структуре не заполнили весь свободный объём, в результате чего внутри каналов осталось столь важное свободное пространство. Согласно данным рентгеноструктурного анализа свободное пространство данных каналов заполнено NO_3^- ионами и молекулами воды, удерживающихся там при помощи водородных связей. Ионно-обменные свойства данной структуры также были исследованы, было обнаружено, что нитрат-ионы могут быть заменены на ионы SO_4^{2-} и BF_4^- .

Также в 1990-ых годах Kitagawa и соавторы получили несколько поровых координационных структур, обладающих адсорбционными свойствами. Общая формула данных структур выглядит следующим образом $[\text{M}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4](\text{H}_2\text{O})_x$, где $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$). Данные структуры содержат два вида каналов, одни из которых имеют размер 3×6 , а другие $3 \times 3\text{Å}^2$. В этих каналах находятся молекулы воды, несвязанные с самой структурой. (Схема 7).

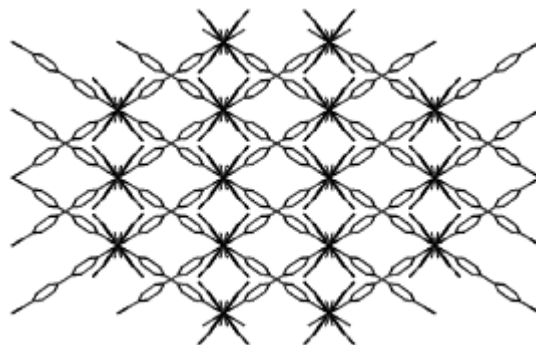


Схема 7.

Для этих структур была исследована сорбция газов: метана, азота и кислорода. 1г предварительно полностью высушенного образца при давлении в 30 атм

адсорбировал 51,5 мл метана и по 17,9 мл азота и кислорода, причём, это важно отметить, что согласно данным порошковой рентгеновской дифракции структура в процессе адсорбции газа не теряла своей кристалличности.

Далее количество новых структур увеличивалось в геометрической прогрессии, а также расширялась сфера их возможного применения.

Такова краткая история появления Metal-Organic Frameworks, тем же кто заинтересовался этим вопросом и хотел бы познакомиться с их историей более подробно, мы советуем обратиться к очень интересной книге Metal-Organic Frameworks: Design and Application под редакцией Leonard R. MacGillivray (University of Iowa, 2010), которая хоть и написана на английском языке читается очень легко.

Структура Metal-Organic Frameworks

Теперь более подробно обсудим структуру Metal-Organic Frameworks. Как Вы уже догадываетесь Metal-Organic Frameworks (MOF) состоят из двух основных компонентов: ионов металла или кластеров ионов металла и органических молекул, называемых линкерами. Органические единицы, как правило, являются моно-, ди-, три- или четырехвалентными лигандами². Выбранный металл и линкер определяют структуру и свойства МКОП. Например, предпочтительная координация металла влияет на размер и форму пор, определяя, сколько лигандов может связываться с металлом и в какой пространственной ориентации.

Исходя из размерности неорганической составляющей координационных полимеров и органического линкера, была разработана классификация так называемых гибридных материалов³.

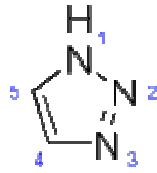
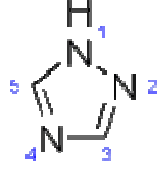
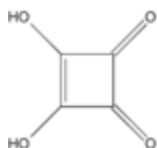
		Размерность неорганической составляющей			
		0	1	2	3
Размерность органического линкера	0 Молекулярные комплексы	Гибридные неорганические цепочки	Гибридные неорганические слои	3D неорганические гибриды	
	1 Цепочечные координационные полимеры	Смешанные неорганическо-органические слои	Смешанные неорганическо-органические 3D структуры		
	2 Слоистые координационные полимеры	Смешанные неорганическо-органические 3D структуры			
	3 3D координационные полимеры				

Здесь также необходимо упомянуть об ещё одной классификации, разработанной Kitagawa в 1998 году. Все поровые координационные соединения он разделил на три генерации: первая генерация – соединения, которые разрушаются после удаления молекул-гостей, вторая генерация – соединения, которые остаются неизменными после удаления молекул-гостей и третья генерация – соединения, в которых после удаления молекул-гостей изменяются размер и форма пор и каналов.

И так, мы уже не раз упоминали словосочетание органический линкер, теперь рассмотрим, что же под ним подразумевается конкретно. Для этого обозначим наиболее часто используемые линкеры – лиганды..

Общепринятое название	Название по ИЮПАК	Химическая формула	Структурная формула
Бидентантные (дивалентные) карбоновые кислоты			
Щавелевая кислота	Этандиовая кислота	HOOC-COOH	
Малоновая кислота	Пропандиовая кислота	HOOC-(CH ₂)-COOH	
Янтарная кислота	Бутандиовая	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	
Глутаровая кислота	Пентандиовая кислота	HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	
Фталевая кислота	Бензол-1,2-дикарбоновая кислота о-фталевая кислота	C ₆ H ₄ (COOH) ₂	
Изофталевая кислота	Бензол-1,3-дикарбоновая кислота м-фталевая кислота	C ₆ H ₄ (COOH) ₂	
Терефталевая кислота	Бензол-1,4-дикарбоновая кислота п-фталевая кислота	C ₆ H ₄ (COOH) ₂	
Тридентантные (трёхвалентные) карбоновые кислоты			
Лимонная кислота	2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая кислота	(HOOC)CH ₂ C(OH)(COOH)CH ₂ (COOH)	
Тримезиновая кислота	Бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота	C ₉ H ₆ O ₆	

Азолы

1,2,3-триазол	1 <i>H</i> -1,2,3-триазол	$C_2H_3N_3$	
Пирродиазол	1 <i>H</i> -1,2,4-триазол	$C_2H_3N_3$	
Другие			
1,2-дигидроциклобутен-ион	3,4-дигидрокси-3-циклобутен-1,2-дион	$C_4H_2O_4$	

Мы видим, что в основном это карбоновые кислоты и азотсодержащие гетероциклы.

Синтез Metal-Organic Frameworks

Теперь настала пора узнать, как же получать столь разнообразные интересные и одновременно очень нужные МКОП.

Исследование МКОП разрабатывалось на основе изучения цеолитов, за исключением использования линкеров. МКОП и цеолиты получают почти исключительно гидротермальным или сольвотермическим методами, где кристаллы медленно вырастают из горячего раствора. В отличие от цеолитов, МКОП конструируются из мостиковых органических лигандов, которые остаются неизменными в течение синтеза⁴. В синтезе цеолитов часто используется множество темплатов или структуронаправляющих соединений. Эти темплат удаляются (в результате окисления) в случае цеолитов, тогда как в МКОП состоят из темплатов, называемых SBU и органических лигандов^{5,6}. Темплатный подход представляет интерес для синтеза МКОП, предназначенных для хранения газов и обычно в таком синтезе используют металл-связывающие растворители, такие как N,N-диэтилформамид и вода.

Вообще, структурный дизайн металлоорганических координационных полимеров представляет собой простой подход, известный как методология строительных блоков. Основной принцип этой стратегии, предложенный Robson,

заключается в принципе молекулярной и / или ионной самосборки МКОП с использованием дополнительных взаимодействий между компонентами. Эта стратегия опирается на использование расходящихся строительных блоков, то есть тех, которые стимулируют образование протяженных массивов, а не дискретные частицы. (Схема 8).

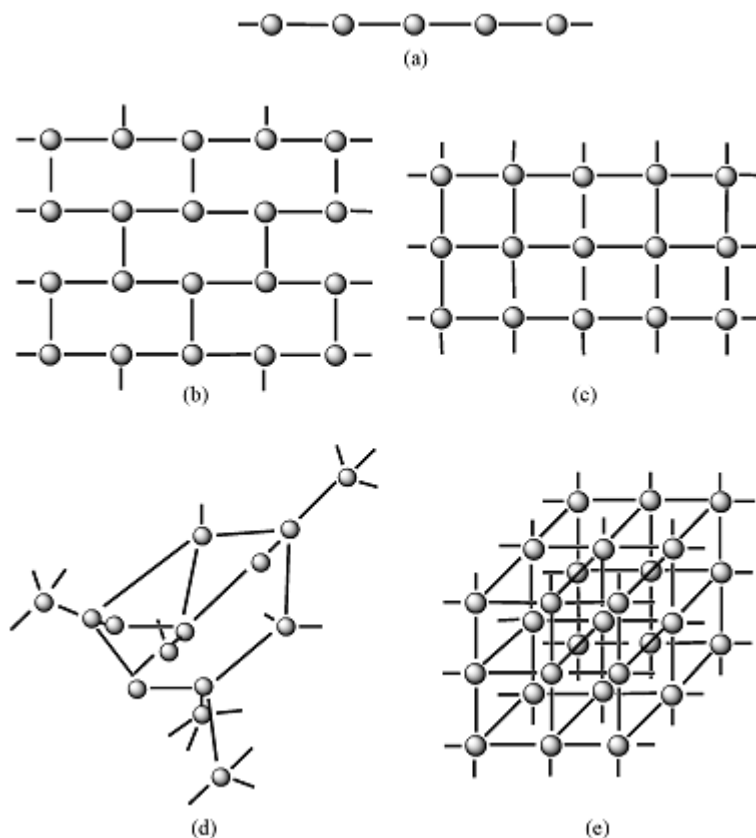


Схема 8. Методология строительных блоков успешно продемонстрирована путём синтеза ряда МКОП с а) 2-валентными; б) 3-валентными; в) 4-валентными плоско-квадратными; г) 4-валентных четырехгранными; е) 6-валентными центрами связывания

Пост-синтетическая модификация МКОП открывает новое измерение структурных возможностей, которые не могли бы быть достигнуты обычным синтезом. В последних работах исследуется ковалентная модификация мостиковых лигандов⁷. Особый интерес это представляет для МКОП, которые используются для хранения водорода, где модификации подвергают металлические сайты. Также была продемонстрирована возможность пост-синтетической модификации путём координации дополнительных ионов металла с сайтами в мостиковых лигандах^{8,9} и добавления или удаления атомов металла в металлических сайтах¹⁰.

С помощью сольвотермического синтеза в течение от одного часа до нескольких дней достаточно легко можно выращивать кристаллы, подходящие для определения структуры. К сожалению, пока не будут получены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, установить точную структуру МКОП будет невозможно, так как ни один из множества других аналитических методов не позволяет сделать этого с достаточной точностью. Тем не менее, использование МКОП в качестве материалов для потребительских целей требует их масштабного производства. Расширение масштабов синтеза МКОП ещё слабо изучено, хотя несколько групп учёных показали, что микроволновая печь может быть использована для синтеза МКОП, которые представляют собой быстро зарождающиеся из раствора кристаллы^{11,12}. Этот метод, названный "микроволновый сольвотермический синтез», широко используется для синтеза цеолитов и производства микронных кристаллов в течение от нескольких секунд до нескольких минут.

Другой подход к увеличению адсорбции в МКОП заключается в изменении системы таким образом, что становится возможной хемосорбция. Это было достигнуто путём создания композитных материалов, содержащих МКОП и комплексы платины с активированным углем. В результате образуется комплекс, в котором водород может связываться с поверхностью платины путём диссоциативного механизма, в ходе которого молекула водорода расщепляется на два атома, которые могут перемещаться по поверхности МКОП по направлению к активированному углю. Это приводит к трехкратному увеличению сорбционной способности МКОП при комнатной температуре. Однако, десорбция может занять до 12 часов, и обратимая десорбция иногда наблюдается только в течение двух циклов^{13,14}.

Применение Metal-Organic Frameworks

Наконец, мы дошли до того момента, когда узнаем, какие из полученных в лабораториях всего мира МКОП могут найти или уже нашли реальное применение.

Хранение водорода

Уменьшение запасов ископаемого топлива и увеличения угрозы глобального потепления побудило мировое сообщество к поиску альтернативных энергоносителей в дополнение к тем, что используются в настоящее время, чтобы сократить, а в будущем полностью исключить использование нефти, бензина и дизельного топлива в транспортных средствах, таких как автомобили, автобусы и грузовые автомобили. Среди различных вариантов альтернативного топлива водород находится на первом месте по следующим причинам: водород есть повсеместно (одна молекула водорода может быть получена из одной молекулы воды), окисление водорода в двигателе или в топливном элементе высвобождает только воду в качестве побочного продукта (и, следовательно, не создает парниковых газов), а также водород обладает относительно высокой энергетической мощностью.

В 2003 году Правительство США запустило инициативу водородного топлива для развития чистых, водородных автомобилей, чтобы заменить те, которые сейчас работают на ископаемом топливе. Успешная коммерциализация водородных топливных элементов для транспортных средств, однако, в значительной степени зависит от развития безопасных, эффективных, экономичных и легко транспортируемых систем хранения водорода. Для поддержания средней скорости транспортного средства на расстоянии 400-500 км, по оценкам, необходимо около 5 кг водорода. Исходя из идеи, что транспортные средства, которые будут работать на высокоэффективных водородных топливных элементах как источниках энергии, будут похожи на те, которые используются сегодня, Министерство энергетики США установило ряд требований для потенциальной системы хранения водорода (в том числе контейнер и все необходимые компоненты): 4,5 мас% (или 0,045 кг/кг) или 0,028 кг/л в 2010 году и 5,5 мас.% (или 0,055 кг/кг) или 0,040 кг/л к 2015 году при температуре приближенной к температуре окружающей среды ($-50-80^{\circ}\text{C}$) и разумном давлении (менее 100 бар). Кроме того, кинетика высвобождения водорода и его зарядки должна соответствовать требованиям практического применения, другими словами, заправка водородом и его высвобождение должно быть полностью обратимым, а полная заправки или зарядки водорода должна длиться не более нескольких минут.

В настоящее время изучается несколько методов для бортового хранения водорода. Не смотря на высокое давление газообразного водорода и криогенного жидкого водорода, хранящегося в настоящее время, водород используется в демонстрационных топливных элементах транспортных средств, но любую из этих технологий было бы трудно реализовать в типичном небольшом личном автомобиле. Так как сжатие 5 кг водорода в объем стандартного 45-литрового автомобильного топливного бака требует создания чрезвычайно высокого давления (> 700 бар), а сам резервуар при этом должен быть довольно тяжелым для того, чтобы сдерживать давление (за исключением разработки высокопрочного нового легкого материала бака); сжижение требует экстремального охлаждения (до 21К) и высокоэффективной теплоизоляции. Кроме того, большое количество подводимой энергии или для охлаждения жидкого водорода или для сжатия газообразного водорода под высоким давлением сводит на нет большую часть прибыли от извлечения энергии из водорода.

Гидриды металлов и химических гидриды также активно исследуются в качестве носителей водорода в последние десятилетия, однако, необратимость поглощения водорода обуславливает необходимость продолжения исследований, направленных на улучшение кинетики поглощения / высвобождения и возможности перезарядки водородных элементов.

МКОП обладают потенциальными возможностями для того, чтобы на их основе был создан водородный топливный элемент, удовлетворяющий всем требованиям. Ниже приведен список некоторых металлоорганических координационных полимеров, которые как считается, имеют лучшие свойства для хранения водорода по состоянию на май 2012 года (в порядке убывания мощности хранения водорода)¹⁵. Каждая из этих структур имеет свои преимущества, но ни одна из них не удовлетворяет всем стандартам, установленным Правительством США. Таким образом, такая структура еще не известна, и до сих пор не ясно, что лучше для хранения водорода: МКОП с высокой площадью поверхности, небольшими порами, основанные на ди- или трехвалентных металлических кластерах.

$Zn_4O(bte)(bpdC)$, где bte^{3-} =4,4',4''-[бензол-1,3,5-триил-трис(этин-2,1-диил)]трибензоат и $bpdC^{2-}$ =бифенил-4,4'-дикарбоксилат (MOF-210)¹⁶

Водородная ёмкость (при 77 К): 8,6% избыточного веса (17,6% общего веса) при 77 К и 80 бар. Всего 44 г H₂/л при 80 бар и 77 К.¹⁶

Водородная ёмкость (при 298 К): 2.90% избыточного веса (1-100 бар) при 298 К и 100 бар¹⁷.

Zn₄O(bbc)₂, где bbc³⁻=4,4',4''-[бензол-1,3,5-триил-трис(бензол-4,1-диил)]трибензоат (MOF-200)¹⁶

Водородная ёмкость (при 77 К): 7.4% избыточного веса (16.3% общего веса) при 77 К и 80 бар. Всего 36 г H₂/л при 80 бар и 77 К.¹⁶

Водородная ёмкость (при 298 К): 3.24% общего веса (1-100 бар) при 298 К и 100 бар.¹⁷

Zn₄O(btb)₂, где btb³⁻=1,3,5-бензолтрибензоат (MOF-177)¹⁸

Структура: тетраэдрические [Zn₄O]⁶⁺ единицы связаны крупными, треугольными трикарбоксилатными лигандами. Шесть ромбовидных каналов с диаметром 10,8 Å окружают пору, содержащую btb³⁻ фрагменты.

Водородная ёмкость: 7.1% общего веса при 77 К и 40 бар; 11.4% общего веса при 78 бар и 77 К.

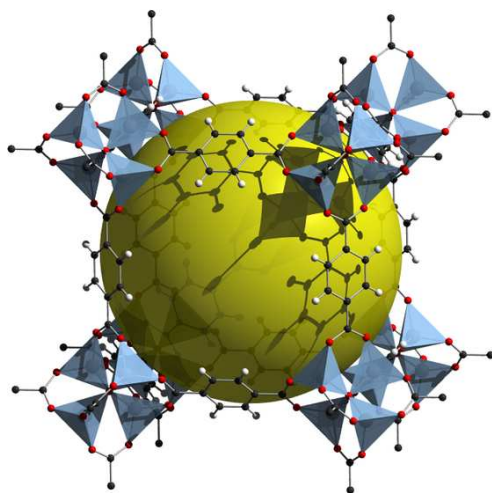
MOF-177 имеет большие поры, так что водород в нём сжимается в пределах поры, а не адсорбируется на поверхности. Это приводит к увеличению общего поглощения, но снижает объёмную плотность хранения по сравнению с MOF-5.

Zn₄O(bdc)₃, где bdc²⁻ = 1,4-бензолдикарбоксилат (MOF-5)¹⁹

Структура: площадь отверстия или 13,8 или 9,2 Å в зависимости от ориентации ароматических колец.

Водородная ёмкость: 7.1% общего веса при 77 К и 40 бар; 10% общего веса при 100 бар; объёмная плотность хранения 66г/л.

MOF-5 удостоился пристального внимания со стороны теоретиков вследствие частичных зарядов на поверхности МКОП, которые обеспечивают укрепление связывания водорода через диполь-индуцированные межмолекулярные взаимодействия, однако, MOF-5 имеет плохую производительность при комнатной температуре (9,1г/л при 100 бар).



$\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{btt})_8]_2$, где H_3btt =бензол-1,3,5-трис(1*H*-тетразол)²⁰

Структура: состоит из усеченных октаэдрических единиц, которые разделяют квадратные грани, что определяет диаметр пор в 10 Å. Содержит открытые Mn^{2+} координационные сайты.

Водородная ёмкость: 60 г/л при 77 К и 90 бар; 12.1 г/л при 90 бар и 298 К.

Этот MOF является первой демонстрацией открытой координации металлических сайтов, увеличивающей силу адсорбции водорода, что приводит к повышению производительности при 298 К. В структуре наблюдаются относительно сильные металл-водородные взаимодействия, связанные с изменением спинового состояния при связывании или классическим кулоновским притяжением.

$\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3$, где H_3btc =1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота²¹

Структура: состоит из октаэдрических ячеек, которые разделены гребневидными участками, определяющими поры примерно 9,8Å в диаметре.

Высокое поглощение водорода связано с гребневидными единицами: каждый $\text{Cu}(\text{II})$ центр может потенциально терять терминальный растворитель, лиганд, связанный в аксиальном положении, обеспечивая открытое координационное место для водородной связи.

Катализ

МКОП имеют большой потенциал в многочисленных приложениях в качестве катализаторов. Высокая площадь поверхности, настраиваемая пористость, разнообразие металлов и функциональных групп МКОП делают их особенно

привлекательными для использования в качестве катализаторов. Изучение МКОП как катализаторов только недавно заняло значительное место в исследованиях свойств МКОП. Набор геометрии структуры МКОП позволяет использовать их в качестве размер-селективных катализаторов. Предыдущими аналогами таких катализаторов могли быть только цеолиты. Но цеолиты ограничены фиксированной тетраэдрической координацией Si / Al и оксидными линкерами, а также тем, что известно менее 200 цеолитов. В то время как МКОП обладают разносторонней координационной химией: политопные линкеры и терминальные лиганды, что делает возможным создание практически бесконечного разнообразия структур МКОП. Кроме того, трудно получить цеолиты с порами размером более 1 нм, что ограничивает каталитические применения цеолитов в области относительно маленьких органических молекул (обычно не больше, чем ксилолы). Кроме того, мягкие синтетические условия, обычно используемые для синтеза МКОП, позволяют напрямую вводить различные функциональные группы в такие структуры. Такой процесс не возможен для цеолитов и других микропористых кристаллических материалов на основе оксидов из-за жестких условий, обычно используемых для их синтеза (например, прокаливание при высокой температуре для удаления органических темплатов). Опять же, цеолиты не могут быть получены в энантиомерно чистой форме, которая определяла бы применение цеолитов в каталитическом асимметрическом синтезе хиральных молекул для фармацевтической, агрохимической и пищевой промышленности. Например, энантиомерно чистые хиральные лиганды или их комплексы с металлами могут быть включены непосредственно внутри структуры МКОП, что может приводить к получению эффективного асимметрического катализатора. МКОП могут быть полезны для создания полупроводников. Теоретические расчеты показывают, что МКОП являются полупроводниками или диэлектриками с шириной запрещенной зоны от 1,0 до 5,5 эВ, которая может быть изменена путём изменения степени сопряжения в лигандах, что указывает на потенциальную возможность получения фотокатализаторов.

Катализ ионами металлов или металлическими кластерами

Среди самых ранних сообщений о катализе на основе МКОП-катализатора было сообщение, сделанное в 1994 году Fujita и сотрудниками, о

цианосилилировании альдегидов 2D металлоорганическим координационным полимером общей формулы $\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)_2$ (о котором мы уже упоминали, когда говорили об истории МКОП). Это исследование сосредоточилось в основном на форма- и размер-селективном клатратообразовании. Вторым примером, о котором сообщил Llabrés i Xamena и соавторы, был двумерный металлоорганический координационный полимер, содержащий ионы Pd(II) как узлы и 2-гидроксипиримидинолаты как линкеры²². Несмотря на первоначальную координационную насыщенность, палладиевые центры в этой структуре оказываются способными катализировать окисление спирта, гидрирование олефинов, реакции Suzuki и образования C-C связи. Как минимум, в этих реакциях обязательно протекают окислительно-восстановительные изменения металлических узлов между Pd(II) и Pd(0), что сопровождается резкими изменениями координационного числа, которое, безусловно, приводит к дестабилизации и потенциальному разрушению исходного каркаса, если все Pd центры будут являться каталитически активными. Изучение формы и размера подложки, селективности предполагает, что каталитические реакции неоднородны и в самом деле, процессы происходят в самом МКОП. Тем не менее, по крайней мере для гидрирования, трудно исключить возможность того, что катализ происходит на поверхности MOF-инкапсулированных кластеров палладия / наночастиц (т.е. за счёт частичного разрушения сайтов), а не на временно лабильном, но неразрушенном узле МКОП. Ravon и соавторы провели исследования катализа с использованием MOF-5²³. Эта структура содержит координационно насыщенные Zn_4O узлы. Они показали, что она катализирует трет-бутирование по Фриделю-Крафтсу толуола и дифенила.

Катализ функциональными группами

Пористый материал – общей формулы $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, также известный как HKUST-1²⁴, содержащий большие полости с порами диаметром $\sim 6\text{Å}$ является одним из представителей катализаторов, на основе МКОП, содержащих функциональные группы. Координационные молекулы воды в нём легко удаляются, оставляя открытыми сайты Cu(II). Kaskel и сотрудники показали, что эти сайты подобны кислотам Льюиса и могут быть катализаторами цианосилилирования бензальдегида или ацетона. Alaerts и соавторы исследовали

поведение безводной формы HKUST-1 в качестве кислотного катализатора²⁵. На основе экспериментальных данных эта группа исследователей пришли к выводу, что $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ действительно функционирует, главным образом, в качестве катализатора как кислота Льюиса. Kaskel и сотрудники также оценили поведение MIL-101, имеющего большие полости, общей формулы $[\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{bdc})_3]$ в качестве катализатора цианосилилирования.²⁶ Координационные молекулы воды в MIL-101 легко удаляются, открывая Cr(III) сайты. Как и следовало ожидать, учитывая большую кислотность Льюиса металлических центров Cr(III) по сравнению с Cu(II), MIL-101 значительно более активен, чем HKUST-1 в качестве катализатора цианосилилирования альдегидов. Кислоты Льюиса, катализирующие цианосилилирование ароматических альдегидов, были также получены Long и сотрудниками на основе МКОП общей формулы $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3\text{btts}(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]$ ²⁷. Следует отметить следующие особенности этого катализатора: высокую конверсию (для малых субстратов) и хорошую субстрат-размерную селективность, в соответствии с каналолокализованным катализом.

Катализ с MOF-инкапсулированными катализаторами

Данный подход можно сравнивать с ранее исследованным окислительным катализом цеолит-инкапсулированного Fe (порфирина)²⁸, а также Mn (порфирина)²⁹. Для МКОП-систем можно предположить, что окисление протекает по двум механизмам: перенос кислорода от марганцевого оксо-интермедиата, а также от марганц-инициированной радикальной цепной реакции. Независимо от механизма, подход перспективен для выделения и тем самым стабилизации порфиринов от оксо-мостового образования димеров и окислительной деградации.³⁰

Катализ с безметалловой модификацией полостей

В большинстве примеров катализа с использованием MOFов в каталитических процессах участвуют ионы металлов как активные сайты. За редким исключением двух никель- и двух медьсодержащих MOFов синтезированных Rosseinsky с соавторами³¹. В этих соединениях использованы аминокислоты (L- или D-аспартат) вместе с дипиридилом как линкеры. Координационная химия такова, что аминогруппу аспарагиновой аминокислоты нельзя протонировать добавлением HCl, но одна из карбоксильных групп аспартата может быть протонирована. Таким образом, МКОП-включённая аминокислота может существовать в форме, которая

не доступна для свободной аминокислоты. Группа Rosseinsky показала, что карбоновые кислоты ведут себя как Бренстед-кислотные катализаторы, облегчая (в случае меди) метанолиз небольших эпоксидов с увеличением выхода на 65%. Kitagawa и соавторы сообщили о синтезе каталитического МКОП имеющего общую формулу $[\text{Cd}(4\text{-btapa})_2(\text{NO}_3)_2]^{32}$. С точки зрения катализа наиболее интересной особенностью этого соединения является наличие гость-доступного амида. Исследователи показали, что амиды способны катализировать реакцию конденсации бензальдегида с малонитрилом по Кнёвенагелю. Реакции с большими нитрилами, однако, лишь незначительно ускоряются, поэтому подразумевается, что катализ происходит главным образом в каналах материала, а не на его поверхности. В интересном альтернативном подходе Férey и его коллеги смогли изменить MIL-101 через координацию Cr(III) с одним из двух доступных атомов азота каждой молекулы этилендиамина³³. Свободные концы молекул этилендиамина были затем использованы в качестве Бренстед-основных катализаторов для реакции Кнёвенагеля. Третий подход был описан Kim и сотрудниками³⁴. Используя пиридин-функционализированные производные винной кислоты и Zn(II) они синтезировали 2D МКОП, называемый POST-1. POST-1 имеет 1D каналы, у которых сечения определяются шестью трехъядерными кластерами цинка и шестью линкерами. В то время как три из шести пиридинов координируются ионами цинка, оставшиеся три протонированы и направлены на внутренний канал. Некоординированная пиридинильная группа может выступать в качестве катализатора реакции переэтерификации, по-видимому, облегчая депротонирование спиртовым реагентом. Отсутствие значительного катализа в реакциях с длинными спиртами, наводит на мысль о том, что катализ происходит в каналах МКОП.

МКОП для ахирального катализа.

Металлы MOFов как каталитические центры

Металлы в структуре МКОП часто действуют как кислоты Льюиса. Они часто координируют на себя лабильные молекулы растворителя или противоионы, которые могут быть удалены после активации системы. Природа кислотности Льюиса таких ненасыщенных металлических центров может активировать скоординированный органический субстрат для последующего преобразования.

Использование ненасыщенных металлических центров было продемонстрировано Fujita с соавторами в 2004 году для цианосилилирования альдегидов и иминов³⁵. Они сообщили о МКОП общего состава $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$. Cd(II) центры в этом МКОП обладают искаженной октаэдрической геометрией, имеют четыре молекулы пиридина в экваториальной позиции и две молекулы воды в аксиальных положениях. При активации две молекулы воды удаляют, делая металлические центры ненасыщенными, последние начинают играть роль кислот Льюиса. Такие структуры, где к металлическому центру прикрепляется имин, что увеличивает электрофильность последнего, были протестированы как катализаторы цианосилилирования. Для цианосилилирования иминов большинство реакций завершалось в течение 1 ч, давая аминонитрилы с количественным выходом.

Функциональные линкеры МКОП как каталитические центры

Функциональные линкеры могут быть также использованы в качестве каталитических центров. Например, МКОП общей формулы $\{[\text{Cd}(4\text{-btapa})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}\}$ (4-btapa=трис-[N-(4-пиридил)амид 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты], DMF=N,N-диметилформамид), как было показано Kitagawa и сотрудниками, катализирует реакцию Кневенагеля³⁶. Пиридиновые группы лиганда 4-btapa действуют как лиганды связывания октаэдрических кадмиевых центров, в то время как амидные группы могут обеспечивать функциональную возможность для взаимодействия с входящими субстратами. В частности, -NH амидная группа может выступать в качестве акцептора электронов, тогда как C=O группа может выступать в качестве донора электронов для активации органических субстратов. Ferey и соавторы³⁷ сообщили о высокопористом МКОП $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc})_3]$ (bdc=бензол-1,4-дикарбоксилат), где к Cr(III) сайтам, которые могут быть непосредственными каталитическими центрами, авторы “привили” этилендиамин. Некоординированный конец молекулы этилендиамина может выступать в качестве каталитического центра. Данный МКОП был исследован в качестве катализатора реакции конденсации по Кнёвенагелю, было показано, что он обеспечивает 98%-ную конверсию.

МКОП как реакционные “гости” с размерной селективностью

МКОП полезны для фотохимических реакций и реакций полимеризации за счет возможности настройки размера и формы пор. Так МКОП $\{[\text{Co}(\text{bpdc})_3(\text{bpy})]\cdot 4\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}\}$ (bpdc=бифенилдикарбоксилат, bpy=4,4'-бипиридил) был синтезирован Li вместе с коллегами³⁸. С использованием этого МКОП была изучена фотохимия о-метилдобензилкетона (o-MeDBK). Было установлено, что эта молекула имеет различные фотохимические свойства. МКОП был использован для изучения полимеризации в ограниченном пространстве его каналов. Стирол, дивинилбензол, замещенные ацетилены, метилметакрилат, винилацетат были изучены Kitagawa и сотрудниками как возможные активированные мономеры для радикальной полимеризации^{39,40}, в каналах МКОП стабилизируются радикалы роста и таким образом устраняется возможность обрыва радикальной реакции.

МКОП для асимметрического катализа

Аоуама с сотрудниками⁴¹ успешно получили гомохиральный МКОП с объёмными ахиральными лигандами, тщательно контролируя зарождение в процессе роста кристаллов. Гомохиральные МКОП также были получены Lin и его коллегами с использованием 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтила (BINAP), 1,1'-би-2,2'-нафтола (BINOL) в качестве хирального лиганда⁴². Эти лиганды могут координироваться с каталитически активными центрами металла для повышения энантиоселективности.

Гомохиральные МКОП с прекалалитически активными строительными блоками.

Другой подход к построению каталитически активных гомохиральных МКОП заключается во включении хиральных комплексов металлов, которые являются либо активными катализаторами, либо прекалалитаторами непосредственно в структуру МКОП. Например, Hupp с сотрудниками⁴³ объединили хиральный лиганд и bpdc (bpdc=бифенилдикарбоксилат) с $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и получили две взаимопроникающие 3D-структуры. Ориентация хирального лиганда в структуре делает все Mn(III) сайты доступными через каналы. В результате такие структуры показали каталитическую активность в реакции асимметрического эпоксицирования олефина. Значительное снижение активности катализатора не наблюдается в течение реакции и катализатор может быть переработан и использован повторно несколько раз. Lin и его коллеги⁴⁴ сообщали о получении

цирконий фосфонатного производного Ru-BINAP. Хиральные пористые гибридные материалы на основе фосфоната циркония, содержащие Ru(BINAP)(диамин)Cl₂, являются прекатализаторами, показывающими отличную энантиоселективность (до 99,2% энантиомерного избытка) в реакции асимметрического гидрирования ароматических кетонов.

МКОП в нелинейной оптике

Свойства материалов зависят не только от того, какие строительные блоки входят в их состав, но также от расположения этих компонентов в кристаллической решетке, например, многие свойств, включая пироэлектрические, пьезоэлектрические, сегнетоэлектрические и свойства нелинейной оптики (НЛО) могут проявляться только в centrosymmetric или полярных материалах. Несмотря на практическую важность этих свойств для множества технологических применений, открытие неcentrosymmetric веществ все еще опирается на Эдисоновские подходы, в частности, в связи с отсутствием успешной стратегии для модульного синтеза таких материалов. Металлорганические координационные полимеры (МКОП) представляют собой класс гибридных материалов, которые построены из металлов, соединённых полидентатными органическими мостиковыми лигандами. Они в отличие от полимерных неорганических материалов, таких как оксиды металлов, как правило, синтезированы в мягких условиях и, следовательно, позволяют тонко настраивать их свойства путём изменения металлов и/или удлинения лигандов. Тем самым МКОП обеспечивают основу для модульного синтеза материалов с рядом интересных свойств.

Самым простым способ построения неcentrosymmetric МКОП является использование хиральных мостиковых лигандов, так как в результате МКОП должны кристаллизоваться в хиральной пространственной группе, которая обязательно должна быть неcentrosymmetric. Хотя такие МКОП будут кристаллизоваться в неcentrosymmetric пространственных группах, это не сможет обеспечить обязательное неcentrosymmetric расположение всех строительных блоков. Неcentrosymmetric выравнивание строительных блоков является ключом ко многим свойствам (включая сегнетоэлектрические, НЛО), которые важны для технологических применений. Альтернативные подходы,

необходимые для строительства нецентросимметричных МКОП контролируют пространственное размещение строительных блоков. В типичных МКОП обычным является взаимодействие между молекулярными диполями, оно имеет тенденцию к центросимметричному окружению в результате термодинамического предпочтения. Поэтому синтез нецентросимметричных материалов по-прежнему представляет большую проблему для химиков.

Однако, на сегодняшний день учёным удалось получить достаточно много МКОП, обладающих выше перечисленными свойствами.

Так Lin с соавторами показали, что используя несимметричный жёсткий линейный мостиковый лиганд – п-пиридинкарбоксилат можно связывать тетраэдрические (или псевдо-тетраэдрические) металлические центры (узлы) с образованием нецентросимметричных алмазоподобных структур. Для того, чтобы синтезировать оптически прозрачные МКОП, его группа сосредоточилась на ионах Zn^{2+} и Cd^{2+} , чтобы избежать нежелательных оптических потерь при $d \rightarrow d$ переходах в видимой области. Когда координируются и пиридинная, и карбоксильная группы в п-пиридинкарбоксилатном лиганде, тетраэдрические ионы Zn^{2+} связываются друг с другом, таким образом что в результате образуется 3D МКОП с высокой склонностью перехода в алмазоподобную структуру (Схема 9). Шестикоординационные ионы Cd^{2+} имеют псевдо-тетраэдрическое расширение, и также имеют тенденцию образовывать алмазоподобные структуры (Схема 9).

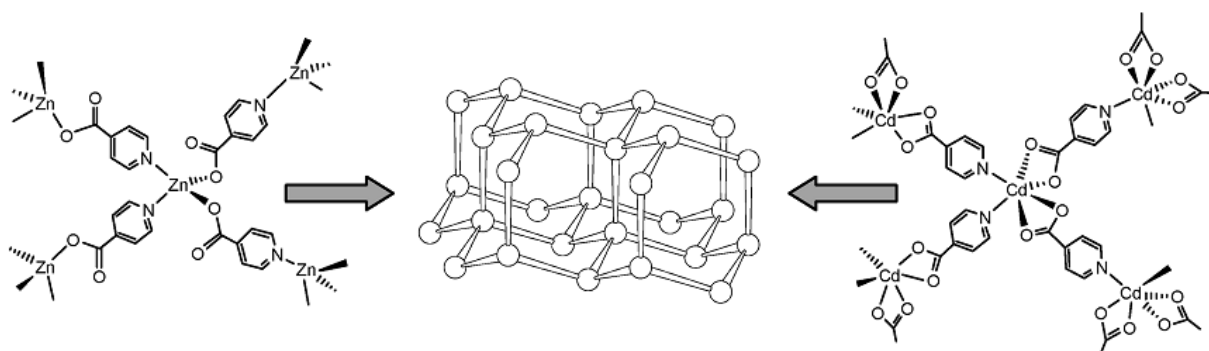


Схема 9

Жесткие сопряженные мостиковые лиганды были выбраны для того, чтобы свести к минимуму потенциальную сложность упаковки. Использование несимметричной связывающей группы также приводит к электронной асимметрии (с необходимыми двухтактным эффектом), а жесткость мостикового лиганда

согласуется с хорошим сопряжением между донорами электронов и их акцепторами. Оба этих фактора являются ключевыми для сильного эффекта НЛО в МКОП с алмазоподобной структурой.

Селективная сорбция газов

В принципе, нет двух газов, которые могут иметь одинаковые сорбционные свойства на одной сорбирующей поверхности. Это так же очевидно, как различие в температурах кипения газов. Таким образом, любой пористый материал будет адсорбировать, например, больше азота, чем водорода при 77К или более высоких температурах и больше двуокиси углерода, чем метана при 196К или более высоких температурах. Это говорит о том, что если соответствующим образом отрегулировать температуру и давление, то можно ожидать разделения газов, что и происходит, когда пористый МКОП используется в качестве сорбента. Способность МКОП выборочно адсорбировать химические пары впечатляет ещё больше, это, вероятно, происходит из-за более сильного взаимодействия между адсорбатами и адсорбентами. Эти интересные явления должны иметь причины, связанные с физическими законами или химическим окружением пор.

Например, $Zn_2(\text{azdc})_2(\text{bpe})$ (azdc=азобензолдикарбоксилат) показывает селективную сорбцию H_2 из смеси с N_2 и CO при 77К и CO_2 из смеси с CH_4 при 195К, считается, что это связано с размером пор.

Разделение смесей при помощи микропористых материалов зависит от конкретных взаимодействий между структурой и молекулами гостя. Структура $[V(O)(\text{bdc})](H_2\text{bdc})_{0,71}$, включающая бензолдикарбоновую кислоту ($H_2\text{bdc}$) в качестве гостя в каналах в активированной гость-свободной форме проявляет специфическое взаимодействие с серосодержащими молекулами, такими как тиофен. Данный полимер активируется в потоке воздуха при нагревании до 350⁰С, при котором удаляются молекулы $H_2\text{bdc}$. После охлаждения до комнатной температуры через полимер пропускают поток природного газа. Данные показывают, что метан данной структурой не поглощается. В тоже время, когда при тех же условиях пропускают поток природного газа, загрязнённого тиофеном, происходит поглощение последнего. Аналогичным образом поглощается диметилсульфоксид.

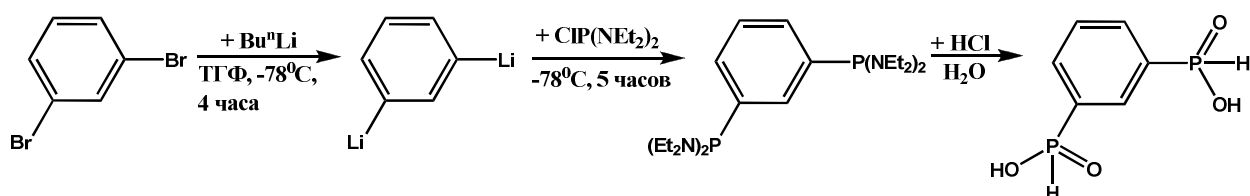
Таковы самые основные достижения современной науки в области синтеза МКОП и и изучении их свойств. Опять же тех, кто очень заинтересовался данным вопросом и хочет узнать больше о применении МКОП, мы отошлём к книге Metal-Organic Frameworks: Design and Application под редакцией Leonard R. MacGillivray (University of Iowa, 2010).

Практическая часть

Теперь Вам, как будущим химикам-синтетикам и, возможно, будущим учёным, наверное, захотелось попробовать самим получить металлоорганические координационные полимеры. Мы думаем, что получать уже известные МКОП Вам не очень интересно. Согласитесь, гораздо интереснее попробовать получить что-то новое. А для того, чтобы получить новые МКОП, надо сначала получить те соединения, которые будут являться исходными для них. Если с неорганической частью всё очень просто – можно воспользоваться любыми солями переходных металлов, то вот с органическими мостиковыми лигандами несколько сложнее. Мы с Вами договорились получать новые структуры, поэтому нам нужно синтезировать те лиганды, на основе которых соединения данного класса ранее ещё не получали. В нашем случае это будут арил- и гетероарил(дифосфиновые) кислоты.

Все реакции проводятся с использованием стандартной аппаратуры Шленка, в токе сухого аргона. ТГФ перегоняют непосредственно перед использованием над натрием/бензофеноном в атмосфере аргона.

1. 1,3-фениленди(Н-фосфиновая) кислота.



В трёхгорлой колбе объёмом 250 мл, снабжённой магнитным мешальником, капельной воронкой с компенсатором и обратным водным холодильником, растворяют 10 г (0,042 моль) 1,3-дибромбензола в 150 мл ТГФ, охлаждают раствор до -78° и при постоянном перемешивании по каплям добавляют 48,4 мл н-

бутиллития 1,9 М (0,092 моль, 5,91 г). Реакционную смесь выдерживают в течение 4 часов. Добавляют 1-2 капли 15-краун-5, при постоянном перемешивании по каплям добавляют раствор 19,4 мл $\text{ClP}(\text{NEt}_2)_2$ (19,37 г, 0,092 моль) в 25 мл ТГФ (при добавлении не допускают нагревания реакционной смеси). Постепенно нагревают реакционную смесь до комнатной температуры, выдерживают при постоянном перемешивании 5 часов. Отфильтровывают полученную смесь, упаривают растворитель до малого объёма. При постоянном перемешивании добавляют раствор 31,2 мл концентрированной соляной кислоты (0,37 моль, 13,5 г) в 30 мл воды. Выдерживают реакционную смесь при перемешивании в течение 1 часа. Упаривают растворитель досуха. К сухому остатку добавляют раствор 14,8 г NaOH (0,37 моль) в 50 мл воды, выдерживают смесь при постоянном перемешивании в течение 3 часов, упаривают растворитель досуха. Растворяют остаток в 70 мл этилового спирта, добавляют при перемешивании 31,2 мл концентрированной соляной кислоты (0,37 моль, 13,5 г), выдерживают при постоянном перемешивании в течение 30 минут, отфильтровывают выпавший осадок NaCl . Упаривают фильтрат досуха. После полного высушивания получают 5,85 г 1,3-фениленди(Н-фосфиновой) кислоты. Выход 67%.

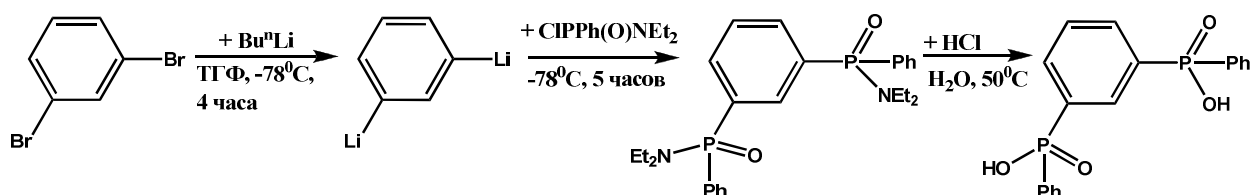
Температура плавления 185°C .

^1H -ЯМР (DMCO-d^6): δ 7.49 м.д. (2H, д, $^1J_{\text{HP}}$ 548,64 Гц, P-H), 7.67 м.д. (1H, м, $^5\text{H-C}_6\text{H}_4$), 7.88 м.д. (2H, дд, $^3J_{\text{PH}}$ 12,98 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 7.66 Гц, $^4\text{H-}$, $^6\text{H-C}_6\text{H}_4$), 8.00 м.д. (1H, т, $^3J_{\text{PH}}$ 12,65 Гц, $^2\text{H-C}_6\text{H}_4$).

^{31}P -ЯМР (DMCO-d^6): δ 14.09 м.д. (дт, $^1J_{\text{HP}}$ 548,64 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 12,98 Гц).

ИК (KBr): 3435, 3064, 2925, 2853, 2670, 2427, 2280, 2175, 1686, 1588, 1570, 1508, 1499, 1397, 1192, 1159, 1112, 1093, 1023, 1005, 969, 885, 799, 765, 693, 669, 573, 503, 458, 443.

2. 1,3-фениленди(фенилфосфиновая) кислота



В трёхгорлой колбе объёмом 250 мл, снабжённой магнитным мешальником, капельной воронкой с компенсатором и обратным водным холодильником,

растворяют 10 г (0,042 моль) 1,3-дибромбензола в 150 мл ТГФ, охлаждают раствор до -78°C , при постоянном перемешивании по каплям добавляют 48,4 мл н-бутиллития 1,9 М (0,092 моль, 5,91 г). Реакционную смесь выдерживают при данной температуре в течение 4 часов. Добавляют 1-2 капли 15-краун-5, при постоянном перемешивании по каплям добавляют 21,3 г $\text{PhP}(\text{O})(\text{Cl})(\text{NEt}_2)$ (0,092 моль), растворённого в 25 мл ТГФ (при добавлении не допускают нагревания реакционной смеси). Постепенно нагревают реакционную смесь до комнатной температуры, выдерживают при постоянном перемешивании 5 часов. Отфильтровывают выпавший осадок, промывают осадок тетрагидрофураном. Фильтрат, объединённый с раствором, полученным после промывания осадка, упаривают до малого объёма растворителя. При постоянном перемешивании добавляют раствор 15,5 мл концентрированной соляной кислоты (0,184 моль, 6,72 г) в 20 мл воды, нагревают реакционную смесь до 50°C , выдерживают при данной температуре и постоянном перемешивании в течение 1 часа. Отфильтровывают полученный осадок. После полного высушивания осадка получают 9,45 г 1,3-фениленди(фенилфосфиновой) кислоты. Выход 63%.

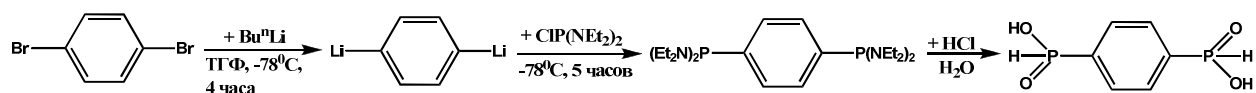
Температура плавления 329°C .

^1H -ЯМР (ДМСО- d_6): 7.44-7.59 м.д. (7H, м, $1^5\text{H-C}_6\text{H}_4$, 2^3H- , 2^4H- , 2^5H-Ph), 7.70 м.д. (4H, м, 2^2H- , 2^6H-Ph), 7.83 м.д. (2H, м, 1^4H- , $1^6\text{H-C}_6\text{H}_4$), 8.12 м.д. (1H, т, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 11,62 Гц, $^2\text{H-C}_6\text{H}_4$).

^{31}P -ЯМР (ДМСО- d_6): δ 22.37 м.д

ИК (KBr): 3430, 3057, 3014, 2962, 2928, 2852, 2587, 2258, 2143, 1686, 1592, 1499, 1438, 1390, 1335, 1311, 1260, 1191, 1174, 1127, 1071, 1028, 1002, 950, 805, 750, 721, 695, 582, 535, 506, 486, 434.

3. 1,4-Фениленди(Н-фосфиновая) кислота



В трёхгорлой колбе объёмом 250 мл, снабжённой магнитным мешальником, капельной воронкой с компенсатором и обратным водным холодильником, растворяют 10 г (0,042 моль) 1,4-дибромбензола в 150 мл ТГФ, охлаждают до -78°C , при постоянном перемешивании по каплям добавляют 57,8 мл н-бутиллития 1,6 М (0,092 моль, 5,91 г). Выдерживают реакционную смесь при -78°C и

постоянном перемешивании в течение 4 часов. Добавляют 1-2 капли 15-краун-5, при постоянном перемешивании по каплям добавляют раствор 19,4 мл $\text{ClP}(\text{NEt}_2)_2$ (19,37 г, 0,092 моль) в 25 мл ТГФ (при добавлении не допускают нагревания реакционной смеси). Постепенно нагревают реакционную смесь до комнатной температуры, выдерживают при постоянном перемешивании 5 часов. Отфильтровывают полученную смесь, упаривают растворитель досуха. Растворяют сухой остаток в 40 мл петролейного эфира, отфильтровывают нерастворившийся осадок. Выдерживают фильтрат при -20°C в течение 12 часов, отфильтровывают полученный осадок. Осадок растворяют в петролейном эфире и при постоянном перемешивании добавляют раствор 31,2 мл концентрированной соляной кислоты (0,37 моль, 13,5 г) в 30 мл воды. Выдерживают реакционную смесь при перемешивании в течение часа. Упаривают растворитель досуха. К сухому остатку добавляют раствор 14,8 г NaOH (0,37 моль) в 50 мл воды, выдерживают смесь при постоянном перемешивании в течение 3 часов, затем упаривают растворитель досуха. Растворяют остаток в 70 мл этилового спирта, добавляют при перемешивании 31,2 мл концентрированной соляной кислоты (0,37 моль, 13,5 г), выдерживают при постоянном перемешивании в течение 30 минут, отфильтровывают выпавший осадок NaCl . Упаривают фильтрат досуха. После полного высушивания получают 4,45 г 1,4-фениленди(Н-фосфиновой) кислоты. Выход 51%.

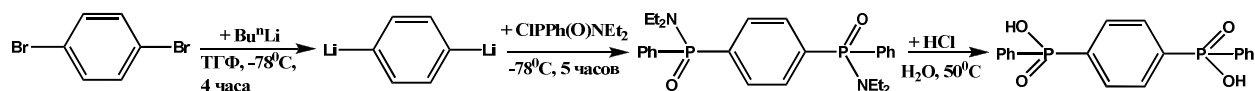
Температура плавления 186°C .

^1H -ЯМР (ДМСО- d_6): δ 7.52 м.д. (2H, д, $^1J_{\text{HP}}$ 553,47 Гц, Р-Н), 7.85 м.д. (4H, дд, $^3J_{\text{PH}}$ 10,55 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 5,68 Гц, C_6H_4).

^{31}P -ЯМР (ДМСО- d_6): δ 15.31 м.д. (д, $^1J_{\text{HP}}$ 553,47 Гц).

ИК (KBr): 3436, 3077, 2924, 2852, 2665, 2436, 2240, 2150, 1854, 1686, 1475, 1385, 1261, 1201, 1148, 1113, 1099, 1045, 1024, 960, 909, 837, 734, 669, 546, 516, 474, 444.

4. 1,4-Фениленди(фенилфосфиновая) кислота



В трёхгорлой колбе объёмом 250 мл, снабжённой магнитным мешальником, капельной воронкой с компенсатором и обратным водным холодильником,

растворяют 10 г (0,042 моль) 1,4-дибромбензола в 150 мл ТГФ, охлаждают раствор до -78°C при постоянном перемешивании по каплям добавляют 57,5 мл н-бутиллития 1,6 М (0,092 моль, 5,91 г). Выдерживают реакционную смесь при данной температуре в течение 4 часов. Добавляют 1-2 капли 15-краун-5, при постоянном перемешивании по каплям добавляют 21,3 г $\text{PhP}(\text{O})(\text{Cl})(\text{NEt}_2)$ (0,092 моль), растворённого в 25 мл ТГФ (при добавлении не допускают нагревания реакционной смеси). Постепенно нагревают реакционную смесь до комнатной температуры, выдерживают при постоянном перемешивании 5 часов. Отфильтровывают выпавший осадок, промывают осадок ТГФ. Фильтрат, объединённый с раствором, полученным после промывания осадка, упаривают до малого объёма растворителя. При постоянном перемешивании добавляют раствор 15,5 мл концентрированной соляной кислоты (0,184 моль, 6,72 г) в 20 мл воды, нагревают реакционную смесь до 50°C , выдерживают при данной температуре и постоянном перемешивании в течение 1 часа. Отфильтровывают полученный осадок. После полного высушивания осадка получают 9,15 г 1,4-фениленди(фенилфосфиновой) кислоты. Выход 61%.

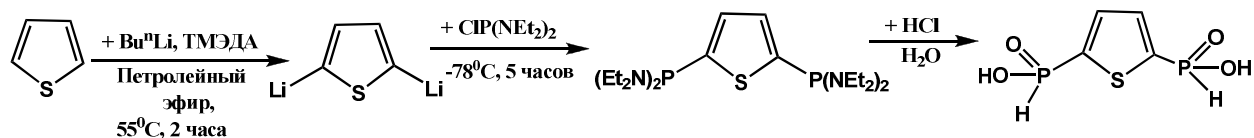
Температура плавления 330°C .

^1H -ЯМР (ДМСО- d_6): δ 7.47 м.д. (4H, дд, $^3J_{\text{HH}}$ 7,40 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 2,63 Гц, м'-Ph), 7.51 м.д. (2H, д, $^3J_{\text{HH}}$ 6,96 Гц, п'-Ph), 7,72 м.д. (4H, дд, $^3J_{\text{HP}}$ 11,77 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 6,93 Гц, о'-Ph), 7,80 м.д. (4H, дд, $^3J_{\text{HP}}$ 9,08 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 5,66 Гц, C_6H_4).

^{31}P -ЯМР (ДМСО- d_6): δ 22.44 м.д..

ИК (KBr): 3434, 3058, 3026, 2962, 2929, 2855, 2606, 2266, 2162, 1685, 1593, 1486, 1438, 1384, 1338, 1314, 1262, 1193, 1161, 1135, 1071, 1023, 1001, 950, 826, 750, 718, 692, 587, 553, 487, 438.

5. Тиофен-2,5-ди(Н-фосфиновая) кислота



В трёхгорлой колбе объёмом 250 мл, снабжённой магнитным мешальником, капельной воронкой с компенсатором и обратным водным холодильником, растворяют 5,7 мл (0,071 моль, 6 г) тиофена в 150 мл петролейного эфира, добавляют 23,7 мл тетраметилэтилендиамина (0,157 моль, 18,25 г), при постоянном

перемешивании по каплям добавляют 98,1 мл н-бутиллития 1,6 М (0,157 моль, 10,05 г). Нагревают реакционную смесь до 55⁰С, выдерживают при данной температуре в течение 2 часов. Охлаждают реакционную смесь до -78⁰С, добавляют 1-2 капли 15-краун-5, по каплям при постоянном перемешивании добавляют раствор 33 мл ClP(NEt₂)₂ (33,05 г, 0,157 моль) в 25 мл петролейного эфира (при добавлении не допускают нагревания реакционной смеси). Постепенно нагревают реакционную смесь до комнатной температуры, выдерживают при постоянном перемешивании 5 часов. Отфильтровывают полученную смесь, упаривают растворитель до малого объёма. Выдерживают реакционную смесь при -40⁰С в течение 2 часов, отфильтровывают полученный осадок. Осадок растворяют в петролейном эфире, при постоянном перемешивании добавляют раствор 52,8 мл концентрированной соляной кислоты (0,625 моль, 22,81 г) в 100 мл воды. Выдерживают реакционную смесь при перемешивании в течение часа. Упаривают растворитель досуха. К сухому остатку добавляют раствор 25 г NaOH (0,625 моль) в 70 мл воды, выдерживают смесь при постоянном перемешивании в течение 3 часов, упаривают растворитель досуха. Растворяют остаток в 100 мл этилового спирта, добавляют при перемешивании 52,8 мл концентрированной соляной кислоты (0,625 моль, 22,81 г), выдерживают при постоянном перемешивании в течение 30 минут, отфильтровывают выпавший осадок NaCl. Упаривают фильтрат досуха. После полного высушивания получают 10,08 г тиофен-2,5-ди(Н-фосфиновой) кислоты. Выход 67%.

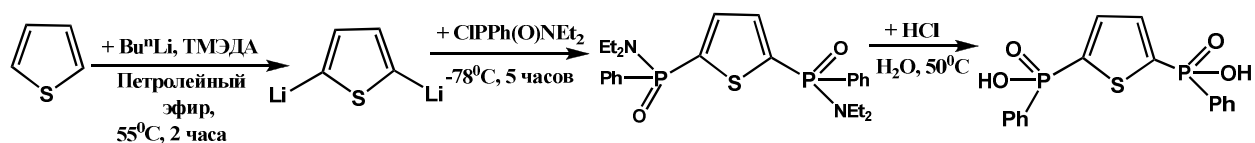
Температура плавления 151⁰С.

¹H-NMR (DMCO-d⁶): δ 7.62 м.д. (2H, д, ¹J_{HP} 582,2 Гц, Н-Р), 7,66 м.д. (2H, дд, ³J_{PH} 6,34 Гц, ³J_{HH} 3,33 Гц, С₄Н₂S).

³¹P-ЯМР (DMCO-d⁶): δ 4.88 м.д. (дд, ¹J_{PH} 582,2 Гц, ³J_{HH} 6,34 Гц).

ИК (KBr): 3432, 3078, 2960, 2923, 2854, 2644, 2460, 2394, 2185, 1703, 1547, 1500, 1420, 1263, 1213, 1101, 1064, 1006, 972, 947, 824, 751, 724, 671, 570, 491, 461, 430.

6. Тиофен-2,5-ди(фенилфосфиновая кислота)



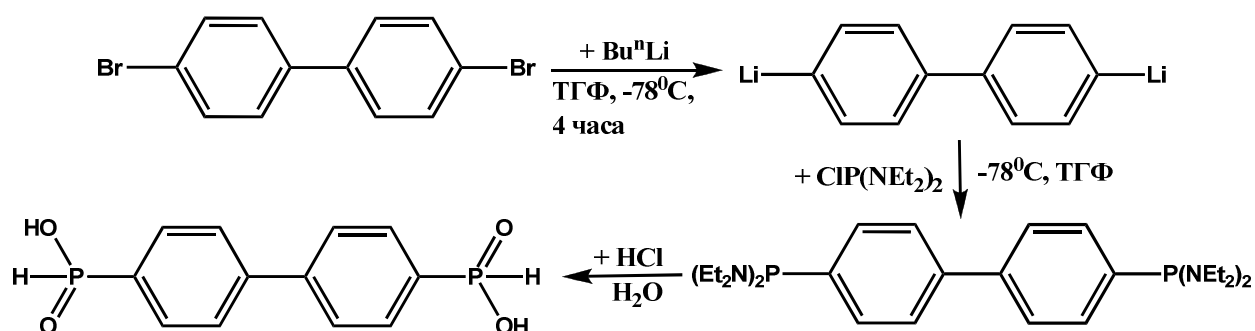
В трёхгорлой колбе объёмом 250 мл, снабжённой магнитным мешальником, капельной воронкой с компенсатором и обратным водным холодильником, растворяют 3,8 мл (0,048 моль, 4 г) тиофена в 150 мл петролейного эфира, добавляют 15,9 мл тетраметилэтилендиамина (0,105 моль, 12,17 г), при постоянном перемешивании по каплям добавляют 65,6 мл н-бутиллития 1,6 М (0,105 моль, 6,72 г). Нагревают реакционную смесь до 55⁰С, выдерживают при данной температуре в течение 2 часов. Охлаждают реакционную смесь до -78⁰С, добавляют 1-2 капли 15-краун-5, по каплям при постоянном перемешивании добавляют 24,31 г PhP(O)(Cl)(NEt₂) (0,105 моль), растворённого в 25 мл ТГФ (при добавлении не допускают нагревания реакционной смеси). Постепенно нагревают реакционную смесь до комнатной температуры, выдерживают при постоянном перемешивании 5 часов. Отфильтровывают полученную смесь, упаривают растворитель до малого объёма. При постоянном перемешивании добавляют к полученному осадку раствор 17,7 мл концентрированной соляной кислоты (0,21 моль, 7,67 г) в 40мл воды, нагревают реакционную смесь до 40⁰С, выдерживают при данной температуре и постоянном перемешивании в течение 1 часа. Отфильтровывают полученный осадок. После полного высушивания осадка получают 11,01 г тиофен-2,5-ди(фенилфосфиновой) кислоты. Выход 63%.

¹H-NMR (DMCO-d⁶): δ 7.47 м.д. (4H, дд, ³J_{HH} 7,39 Гц, ³J_{HH} 2,63 Гц, м-Ph), 7.51 м.д. (2H, д, ³J_{HH} 6,96 Гц, п-Ph), 7.64 м.д. (2H, дд, ³J_{PH} 6,33 Гц, ³J_{HH} 3,34 Гц, C₄H₂S), 7.72 м.д. (4H, дд, ³J_{HP} 11,77 Гц, ³J_{HH} 6,93 Гц, о-Ph).

³¹P-ЯМР (DMCO-d⁶): δ 3.25 м.д.

ИК (KBr): 3432, 3071, 3018, 2996, 2983, 2923, 2852, 2622, 2588, 2518, 2458, 2141, 1965, 1669, 1596, 1569, 1498, 1439, 1333, 1309, 1294, 1274, 1217, 1181, 1132, 1098, 1039, 1001, 965, 833, 751, 720, 688, 576, 547, 494, 456.

7. Синтез бифенилен-4,4'-ди(Н-фосфиновой) кислоты.



В трёхгорлой колбе объёмом 250 мл, снабжённой магнитным мешальником, капельной воронкой с компенсатором и обратным водным холодильником, растворяют 10 г 4,4'-дибромбифенила (0,032 моль) в 150 мл ТГФ, охлаждают раствор до -78°C , при постоянном перемешивании по каплям добавляют 44,1 мл н-бутиллития 1,6 М (0,071 моль, 4,51 г). Реакционную смесь выдерживают при данной температуре в течение 4 часов. Далее добавляют 1-2 капли 15-краун-5, при постоянном перемешивании по каплям добавляют раствор 14,9 мл $\text{ClP}(\text{NEt}_2)_2$ (14,95 г, 0,071 моль) в 25 мл ТГФ (при добавлении не допускают нагревания реакционной смеси). Постепенно нагревают реакционную смесь до комнатной температуры, выдерживают при постоянном перемешивании 5 часов. Упаривают растворитель досуха, сухой остаток растворяют в 50 мл петролейного эфира, нагревают раствор до 40°C , не охлаждая, отфильтровывают не растворившейся осадок, затем помещают колбу с раствором в холодильник на 2 часа, после отфильтровывают выпавший бесцветный кристаллический осадок бифенилен-4,4'-бис(ди(диэтиламино)фосфита). Осадок растворяют в 40 мл ТГФ и при постоянном перемешивании добавляют раствор 23,8 мл концентрированной соляной кислоты (0,282 моль, 10,28 г) в 25 мл воды. Выдерживают реакционную смесь при перемешивании в течение 1 часа, затем упаривают досуха. К сухому остатку добавляют раствор 11,28 г NaOH (0,282 моль) в 40 мл воды, выдерживают смесь при постоянном перемешивании в течение 3 часов, упаривают растворитель досуха. Растворяют остаток в 70 мл этилового спирта, добавляют при постоянном перемешивании 23,8 мл концентрированной соляной кислоты (0,282 моль, 10,28 г), выдерживают при постоянном перемешивании в течение 30 минут, отфильтровывают выпавший осадок NaCl . Упаривают фильтрат досуха. После полного высушивания получают 7,49 г бифенилен-4,4'-ди(Н-фосфиновой) кислоты. Выход 86%.

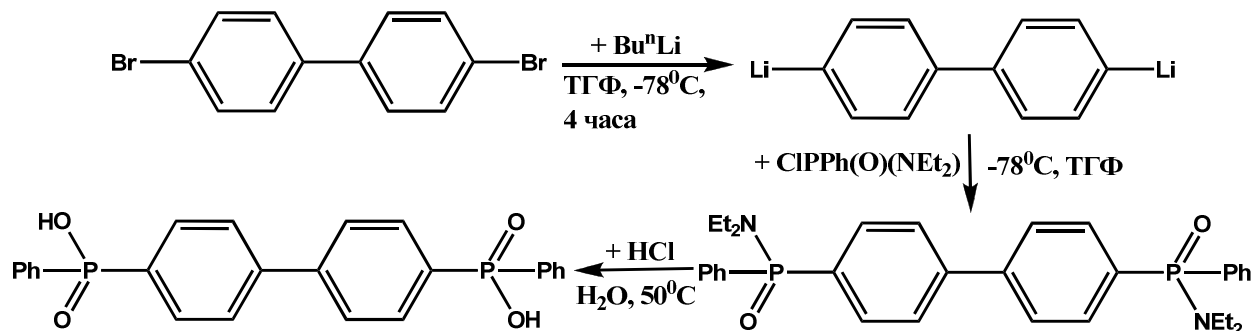
Температура плавления 185°C .

Спектр ЯМР ^1H -ЯМР (DMCO-d_6): δ 7.54 м.д. (2H, д, $^1J_{\text{HP}}=549,96$ Гц, P-H), 7.90 (4H, д, $^3J_{\text{HH}}=5,71$, $^3\text{H-}$, $^5\text{H-}$, $^3\text{H-}$, $^5\text{H-C}_{12}\text{H}_8$), 7.83 м.д. (4H, дд, $^3J_{\text{PH}}=12,99$ Гц, $^3J_{\text{HH}}=8,16$ Гц, $^1\text{H-}$, $^6\text{H-}$, $^1\text{H-}$, $^6\text{H-C}_{12}\text{H}_8$).

Спектр ЯМР ^{31}P -ЯМР (DMCO-d_6): δ 16.09 м.д. (дт, $^1J_{\text{HP}}=550,23$ Гц, $^3J_{\text{HH}}=13,06$ Гц).

ИК (KBr): 3445, 3085, 3056, 3031, 2922, 2851, 2606, 2426, 2394, 2182, 1928, 1804, 1685, 1600, 1542, 1483, 1387, 1243, 1204, 1139, 1099, 1017, 974, 943, 876, 835, 814, 765, 720, 702, 664, 642, 564, 539, 495, 446.

8. Синтез бифенилен-4,4'-ди(фенилфосфиновой) кислоты.



В трёхгорлой колбе объёмом 250 мл, снабжённой магнитным мешальником, капельной воронкой с компенсатором и обратным водным холодильником, растворяют 10 г 4,4'-дибромбифенила (0,032 моль) в 150 мл ТГФ, охлаждают раствор до -78°C при постоянном перемешивании по каплям добавляют 44,1 мл н-бутиллития 1.6 М (0,071 моль, 4,51 г).. Выдерживают реакционную смесь при данной температуре в течение 4 часов. Добавляют 1-2 капли 15-краун-5, при постоянном перемешивании по каплям добавляют 16,21 г $\text{PhP(O)(Cl)(NEt}_2\text{)}$ (0,07 моль) (при добавлении не допускают нагревания реакционной смеси). Постепенно нагревают реакционную смесь до комнатной температуры, выдерживают при постоянном перемешивании 5 часов. Отфильтровывают выпавший осадок, промывают осадок ТГФ. Фильтрат, объединённый с раствором, полученным после промывания осадка, упаривают до малого объёма растворителя. При постоянном перемешивании добавляют раствор 11,9 мл концентрированной соляной кислоты (0,141 моль, 5,15 г) в 20 мл воды, нагревают реакционную смесь до 50°C , выдерживают при данной температуре и постоянном перемешивании в течение 1 часа. Отфильтровывают полученный осадок. После полного высушивания осадка получают 10,72 г бифенилен-4,4'-ди(фенилфосфиновой) кислоты). Выход 79%.

Спектр ЯМР ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6): δ 7.45-7.57 м.д. (8H, м, 8H- C_{12}H_8), 7.73-7.84 м.д. (10H, м, 10H-Ph).

Спектр ЯМР ^{31}P -ЯМР (ДМСО- d_6): δ 22.65 м.д.

ИК (KBr): 3420, 3148, 3075, 3057, 3028, 2957, 2929, 2857, 2610, 2257, 2160, 1929, 1709, 1598, 1539, 1485, 1438, 1385, 1313, 1204, 1176, 1162, 1133, 1059, 1027, 1001, 964, 853, 817, 784, 743, 726, 695, 641, 618, 572, 546, 500, 483.

Синтез МКОП

МКОП необходимо получать сольвотермическим синтезом, проводимым в автоклавах. Вы можете варьировать полученные Вами кислот и имеющиеся соли переходных металлов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}). В качестве дополнительного мостикового лиганда Вы можете использовать 4,4'-дипиридил. Используемые растворители Вы также можете выбирать из следующего списка: ДМФА, ДЭФА, вода, метанол; главным критерием при выборе является растворимость исходных реагентов.

Общая методика приготовления образцов.

На один эквивалент кислоты необходимо брать один эквивалент соли металла и один или два эквивалента 4,4'-дипиридила (можно осуществлять попытки получения МКОП без последнего реагента). Каждый из трёх компонентов нужно растворить отдельно (удобнее всего делать это в обычных биологических пробирках на 10-20 мл), при растворении Вы можете подогреть пробирку с растворяемым веществом. Затем все растворы объединить в тефлоновом стаканчике автоклава, обратите внимание, что если Вы подогрели растворы при растворении, то обязательно охладите их до комнатной температуры перед смешиванием. Закрученные автоклавы помещаются в программируемый сушильный шкаф и выставляются условия синтеза.

Схема условий сольвотермического синтеза.

Разогрев от 3 до 5 часов до температуры от 90°C до 150°C – выдерживание от 20 до 48 часов – охлаждение до комнатной температуры от 20 до 76 часов.

Другим вариантом получения МКОП является синтез в ругех test tubes с закручивающимися крышками. Образцы готовятся по выше описанной схеме, но растворы объединяются в ругех test tube, которые также помещаются в программируемый сушильный шкаф, в котором поддерживается постоянная температура, не превышающая температуры кипения растворителя, либо смеси растворителей (но не советуется выставлять температуру выше 120°C).

Список литературы

- ¹ Batten S.R., Champness N.R., Chen X.-M., Garcia-Martinez J., Kitagawa S., Öhrström L., O'Keeffe M., Suh M.P. et al. *Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). 2013.
- ² Czaja A.U., Trukhan N., Müller U. Industrial applications of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2009. **38** (5). 1284–1293.
- ³ Cheetham R., Feller. Structural diversity and chemical trends in hybrid inorganic-organic framework materials. *Chem. Comm.* 2006. **46**. 4780.
- ⁴ Cheetham A.K., Ferey G., Loiseau T. Open-framework inorganic materials. *Angewandte Chemie, International Edition*. 1999. **38** (22). 3268–3292.
- ⁵ Bucar D.-K., Papaefstathiou G.S., Hamilton T.D., Chu Q.L., Georgiev I.G., MacGillivray L.R. Template-controlled reactivity in the organic solid state by principles of coordination-driven self-assembly. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2007. **29**. 4559–4568.
- ⁶ Parnham E.R., Morris R.E. Ionothermal Synthesis of Zeolites, Metal-Organic Frameworks, and Inorganic-Organic Hybrids. *Accounts of Chemical Research*. 2007. **40** (10). 1005–1013.
- ⁷ Wang Z., Cohen S.M. Postsynthetic modification of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2009. **38** (5). 1315–1329.
- ⁸ Dincă M., Long J.R. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks with exposed metal sites. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. **47** (36). 6766–6779.
- ⁹ Wang Z., Cohen, S.M. Postsynthetic modification of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2009. **38** (5). 1315–1329.
- ¹⁰ Das S., Kim H., Kim K. Metathesis in Single Crystal: Complete and Reversible Exchange of Metal Ions Constituting the Frameworks of Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*. 2009. **131** (11). 3814–3815.
- ¹¹ Ni Z., Masel R.I. Rapid production of metal–organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis. *Journal of the American Chemical Society*. 2006. **128** (38). 12394–12395.

- ¹² Choi J.-S., Son W.-J., Kim J., Ahn W.-S. Metal–organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. **116** (1–3). 727–731.
- ¹³ Murray L.J., Dincă M., Long J.R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2009. **38** (5). 1294–1314.
- ¹⁴ Li Y., Yang R.T. Hydrogen Storage on Platinum Nanoparticles Doped on Superactivated Carbon. *Journal of Physical Chemistry*. 2007. **111** (29). 11086–11094.
- ¹⁵ Murray L.J., Dincă M., Long J.R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2009. **38** (5). 1294–1314.
- ¹⁶ Furukawa H., Ko N., Go Y.B., Aratani N., Choi S.B., Choi E., Snurr R.Q., O'Keeffe M., Kim J., Yaghi O.M., Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks. *Science*. 2010. **329**. 424-428.
- ¹⁷ Mendoza-Cortes J.L., Han S.S., Goddard W.A. High H₂ Uptake in Li-, Na-, K-Metalated Covalent Organic Frameworks and Metal Organic Frameworks at 298 K. *J. Phys. Chem. A*. 2012. **116**. 1621–1631.
- ¹⁸ Rowsell J.L.C., Millward A.R., Park K.S., Yaghi O.M. Hydrogen sorption in functionalized metal–organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*. 2004. **126** (18). 5666–5667.
- ¹⁹ Rosi N.L., Eckert J., Eddaoudi M., Vodak D.T., Kim J., O'Keefe M., Yaghi O.M. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*. 2003. **300** (5622). 1127–1129.
- ²⁰ Dincă M., Dailly A., Liu Y., Brown C.M., Neumann D.A., Long J.R. Hydrogen storage in a microporous metal–organic framework with exposed Mn²⁺ coordination sites. *Journal of the American Chemical Society*. 2006. **128** (51). 16876–16883.
- ²¹ Lee J.Y., Li J., Jang J. Gas sorption properties of microporous metal organic frameworks. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005. **178** (8). 2527–2532.
- ²² Llabrés i Xamena F.X., Abad A., Corma A., Garcia H. MOFs as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF. *J. Catal.* 2007. **250**. 294.
- ²³ Ravon U., Domine M.E., Gaudillere C., Desmartin-Chomel A., Farrusseng D. MOFs as acid catalysts with shape selectivity properties. *New J. Chem.* 2008. **32**. 937.

- ²⁴ Chui S.S., Lo S.M., Charmant J.P., Orpen A.G., Williams I.D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science* . 1999. **283**. 1148.
- ²⁵ Alaerts L., Séguin E., Poelman H., Thibault-Starzyk F., Jacobs P.A., Vos D.E.D. Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Framework $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ (BTC=Benzene-1,3,5-tricarboxylate). *Chem.-Eur. J.* 2007. **12**. 7353.
- ²⁶ Henschel A., Gedrich K., Kraehnert R., Kaskel S. Catalytic properties of MIL-101". *Chem. Commun.* 2008. 4192.
- ²⁷ Horike S., Dinca M., Tamaki K., Long J.R. Size-Selective Lewis-Acid Catalysis in a Microporous Metal-Organic Framework with Exposed Mn^{2+} Coordination Sites. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. **130**. 5854.
- ²⁸ Skrobot F.C., Rosa I.L.V., Marques A.P.A., Martins P.R., Rocha J., Valente A.A., Iamamoto Y. CMPs as Scaffolds for Constructing Porous Catalytic Frameworks: A Built-in Heterogeneous Catalyst with High Activity and Selectivity Based on Nanoporous Metalloporphyrin Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. **237**. 86.
- ²⁹ Rahiman A.K., Rajesh K., Bharathi K.S., Sreedaran S., Narayanan V. Catalytic oxidation of alkenes by manganese(III) porphyrin-encapsulated Al, V, Si-mesoporous molecular sieves. *Inorg. Chim. Acta* 2009.. **352**. 1491.
- ³⁰ Mansuy D., Bartoli J.F., Momenteau M. Alkane hydroxylation catalyzed by metalloporphyrins : evidence for different active oxygen species with alkylhydroperoxides and iodosobenzene as oxidants. *Tetrahedron Lett.* 1982. **23**. 2781.
- ³¹ Ingleson M.J., Barrio J.P., Bacsa J., Dickinson C., Park H., Rosseinsky M.J. Generation of a solid Brønsted acid site in a chiral framework. *Chem. Commun.* 2008. 1287.
- ³² Hasegawa S., Horike S., Matsuda R., Furukawa S., Mochizuki K., Kinoshita Y., Kitagawa S. Three-Dimensional Porous Coordination Polymer Functionalized with Amide Groups Based on Tridentate Ligand: □ Selective Sorption and Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. **129** (9). 2607–2614.
- ³³ Hwang Y.K., Hong D.-Y., Chang J.-S., Jung S.H., Seo Y.-K., Kim J., Vimont A., Daturi M., Serre C., Férey G. Amine Grafting on Coordinatively Unsaturated Metal Centers of MOFs: Consequences for Catalysis and Metal Encapsulation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. **47**. 4144.

- ³⁴ Seo J.S., Whang D., Lee H., Jun S.I., Oh J., Jeon Y.J., Kim K. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis. *Nature*. 2000. **404**. 982.
- ³⁵ Ohmori O., Fujita M. Heterogeneous catalysis of a coordination network: cyanosilylation of imines catalyzed by a Cd(II)-(4,4'-bipyridine) square grid complex. *Chem. Commun.* 2004. 1586.
- ³⁶ Hasegawa S., Horike S., Matsuda R., Kitagawa S. et. al. Three-Dimensional Porous Coordination Polymer Functionalized with Amide Groups Based on Tridentate Ligand: Selective Sorption and Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. **129**. 2607–2614.
- ³⁷ Ferey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., Millange F., Dutour J., Surble S., Margiolaki I. "A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area". *Science*. 2005. **309**. 2040.
- ³⁸ Pan L., Liu H., Lei X., Haung X., Olson D., Turro N., Li J. A Recyclable Nanoporous Material Suitable for Ship-In-Bottle Synthesis and Large Hydrocarbon Sorption. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. **42**. 542–546.
- ³⁹ Uemura T., Kitaura R., Ohta Y., Nagaoka M., Kitagawa S. Nanochannel-Promoted Polymerization of Substituted Acetylenes in Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. **45**. 4112–4116.
- ⁴⁰ Uemura T., Hiramatsu D., Kubota Y., Takata M., Kitagawa S. Topotactic Linear Radical Polymerization of Divinylbenzenes in Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. **46**. 4987–4990.
- ⁴¹ Ezuhara T., Endo K., Aoyama Y. Helical Coordination Polymers from Achiral Components in Crystals. Homochiral Crystallization, Homochiral Helix Winding in the Solid State, and Chirality Control by Seeding. *J. Am. Chem. Soc.* 1999. **121**. 3279.
- ⁴² Hu A., Ngo H., Lin W. Remarkable 4,4'-Substituent Effects on Binap: Highly Enantioselective Ru Catalysts for Asymmetric Hydrogenation of β -Aryl Ketoesters and Their Immobilization in Room-Temperature Ionic Liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. **43**(19). 2501–2504.
- ⁴³ Cho S.H., Ma B.Q., Nguyen S.T., Hupp J.P., Albrecht-Schmitt T.E. 2007. A Metal-Organic Framework Material That Functions as an Enantioselective Catalyst for Olefin Epoxidation. *Chem. Commun.* 2004. **26**. 2563-2565.

⁴⁴ Hu A.G., Ngo H.L., Lin W.B. Chiral Porous Hybrid Solids for Practical Heterogeneous Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. **125** (38). 11490–11501.