

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТРИМЕЗИНАТА МЕДИ С ПОЛИПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2020 г. И. Е. Уфлянд^а, В. А. Жинжило^{а,*}, Г. И. Джардималиева^б, Е. И. Кнерельман^б,
Г. И. Давыдова^б, И. Г. Шунина^б

^а Южный федеральный университет, ул. Зорге 7, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^б Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: zhinzhilo@srfedu.ru; i06993@yandex.ru

Поступило в Редакцию 18 мая 2020 г.

После доработки 18 июня 2020 г.

Принято к печати 29 июня 2020 г.

Синтезированы комплексы тримезината меди с полипиридиновыми лигандами – 2,2'-дипиридилем, 1,10-фенантролином и 4-фенилтерпиридином – состава $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{L}_3$ и $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{L}$. Изучены свойства и исследована адсорбционная способность полученных соединений по отношению к водным растворам поллютантов.

Ключевые слова: полипиридиновые лиганды, сорбция, металлоорганические каркасные структуры

DOI: 10.31857/S0044460X2010011X

Со времени открытия важных свойств алюмосиликатных цеолитов, их прикладного значения для ионного обмена, разделения и катализа [1] изучение пористых материалов стало одной из приоритетных задач для химиков, физиков и нанотехнологов. За все эти годы количество новых синтетических пористых твердых веществ существенно увеличилось. Наиболее значительный прорыв был осуществлен в 1982 году, когда Фланиген и его коллеги сообщили о синтезе первого аналога цеолитов – микропористого алюмофосфата [2]. Это цеолитоподобное соединение стимулировало открытие целых семейств новых неорганических пористых материалов [3], большинство из которых представляют собой кислородсодержащие неорганические материалы. Помимо фосфатов алюминия синтезировано много соединений с другими металлами, в частности, галлием [4], оловом [5], ванадием [5], индием [6]. Несколько позже сообщалось о получении новых кислородсодержащих пористых материалов на основе фосфитов, селенитов [8], германатов [9].

Наряду с развитием чисто неорганических пористых материалов в начале 1990 годов начинают использовать органические молекулы в качестве структур, объединяющих атомы металлов. Такие по-

литопные органические лиганды, обычно азот- или кислород-донорные, соединяют неорганические частицы в каркасы, пространственно ориентируя в соответствующие топологии для образования пустот или полостей в объеме самой структуры. Эти новые пористые материалы могут быть объединены в различные классы: гибридные материалы (1-, 2-, 3D), координационные полимеры (0D), органические материалы [10].

Наибольший интерес представляют исследовательские работы в области так называемых металлоорганических каркасных структур (MOF), в которых органические молекулы – линкеры объединяют вторичные структурные единицы – ионы металлов или кластеры. Уникальное сочетание органических и неорганических структурных элементов позволяет получить материалы с важными свойствами: сочетать высокую прочность структур и значительный объем пор (50% от общего объема и более), варьировать размеры полученных пор и изменять плотность (увеличивать диаметр пор до 9.8 нм [11], уменьшать плотность до 0.126 г/см³ [12]), получать вещества с высокоразвитой внутренней поверхностью, имеющей значения 1000–10000 м²/г [13], что открывает новые возможности

получения материалов с заданными физико-химическими свойствами.

К настоящему времени разработаны различные подходы для воспроизводимого рационального синтеза представителей этого класса гибридных материалов [11, 14, 15]. Синтез металлоорганических каркасных структур, как правило, реализуется через самосборку первичных строительных единиц в соответствии с процессом самораспознавания. В отличие от традиционных микропористых носителей (цеолитов) и мезопористых силикатов, металлоорганические каркасные структуры синтезируют темплатно в одну стадию в относительно мягких условиях и с высоким выходом (до 95%). Обычно синтез осуществляют путем осаждения продукта из растворов исходных реагентов. Выбор стратегии синтеза зависит от того, каков тип формируемого каркаса желателен. Так, при получении карбоксилатных металлоорганических каркасов требуется присутствие основания, как правило, амина, который необходим для депротонирования органической кислоты (будущего органического линкера) и инициирования реакции. При этом стремятся исключить конкурентную координацию основания и органической кислоты. Зачастую важность органического основания в таких процессах переоценивают и в условиях постадийного синтеза получают те же продукты.

В настоящей работе мы получили гетеролигандные комплексы **1–3** на основе тримезината меди и полипиридиновых лигандов – 2,2'-бипиридина (bipy), 1,10-фенантролина (phen) и 4'-фенил-2,2':6',6''-терпиридина (4-Ph-tpy) соответственно и изучили их физико-химические свойства.

Тримезинат меди – достаточно хорошо изученное соединение, однако способы его получения продолжают совершенствоваться, применительно к конкретному назначению. Экспериментально установлено, что в зависимости от условий синтеза и последующей кристаллизации катион меди может образовывать с анионом тримезиновой кислоты (H_3BTC) ряд соединений, содержащих как мооядерные, так и биядерные координационные полиэдры [16]. На основании данных элементного анализа и исследований ДСК-ТГА состав тримезината меди(II), синтезированного в водной среде при низких температурах, отвечает формуле $Cu_3(BTC)_2 \cdot 2H_2O$. Для определения спо-

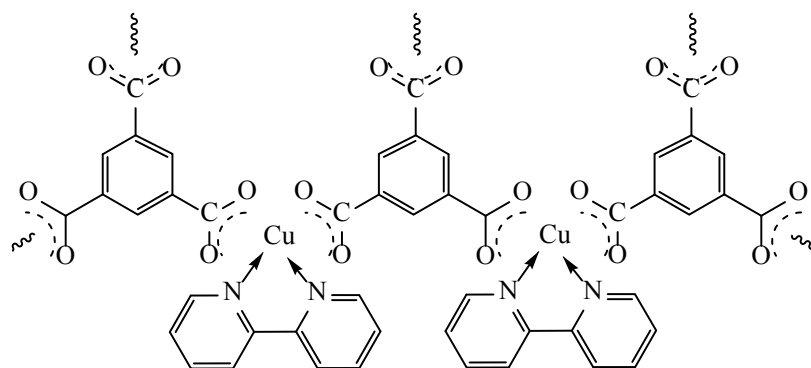
соба координации карбоксильных групп в тримезинате меди исследован его ИК спектр, в котором регистрируется полоса сильного поглощения в области 1645 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям карбоксилат-иона, косвенно доказывая переход всех карбоксильных групп из тримезиновой кислоты в карбоксилат-ионы. Кроме того, в спектре присутствует интенсивное поглощение с максимумами при 3440, 1645, 1568, 1355, 1060, 936 и 774 см^{-1} , что удовлетворительно согласуется с опубликованными данными [16]. Полоса с максимумом поглощения при 1355 см^{-1} соотносится с валентными симметрическими колебаниями карбоксильной группы. Разность частот валентных колебаний $\Delta\nu = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$ составляет 271 см^{-1} и указывает на то, что лиганд, представленный тримезинат-ионом, выполняет бидентатно-мостиковую функцию. Исходя из полученных данных, можно предположить, что комплекс имеет полимерное строение. Сравнительный анализ экспериментальной дифрактограммы, дифрактограмм опубликованных ранее [17] и расчетной кривой показал удовлетворительное совпадение углов рефлексов.

Гетеролигандным комплексам тримезината меди с полипиридиновыми лигандами на основании данных элементного анализа и данных термогравиметрических исследований могут соответствовать формулы: $Cu_3(BTC)_2 \cdot bipy$ (**1**), $Cu_3(BTC)_2 \cdot phen$ (**2**) и $3Cu_3(BTC)_2 \cdot 4-Ph-tpy$ (**3**). Анализ ИК спектров позволяет предположить, что эти вещества, равно как и их прекурсор, имеют полимерное строение (основной лиганд выполняет бидентатно-мостиковую функцию) (схема 1).

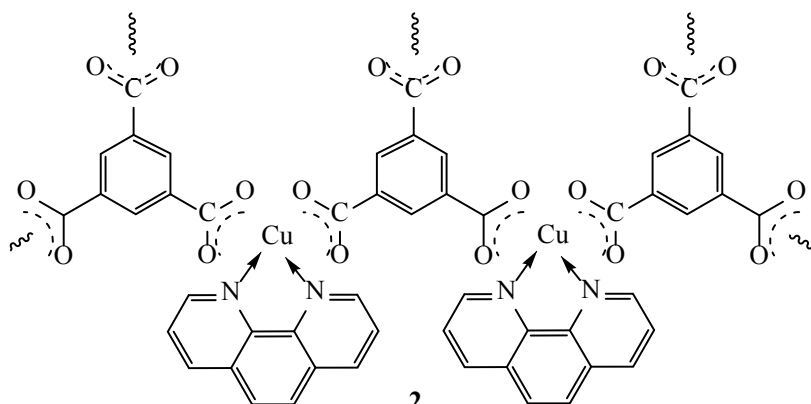
Рентгенограммы комплексов отличаются своей полиморфностью, как друг от друга, так и от прекурсора (тримезината меди). Для комплекса **1** характерно небольшое число достаточно ярких пиков при $2\theta = 11.83, 19.25, 21.17^\circ$ и значительно менее ярких при 40.36 и 42.45 . Для комплексов **2** и **3** характерно значительно большее число пиков – 11 ($2\theta = 8.2, 11.78, 13.58, 15.77, 17.7, 19.08, 20.45, 23.5, 26.0, 29.6, 35.3^\circ$) и 15 ($2\theta = 6.77, 9.4, 11.8, 13.47, 14.9, 16.43, 17.4, 19.2, 20.4, 26.1, 29.46, 35.4, 39.26, 41.45, 47.25^\circ$) соответственно.

Полученные соединения термически достаточно устойчивы. Анализ кривых ДСК-ТГА для тримезината меди показал, что при нагревании в

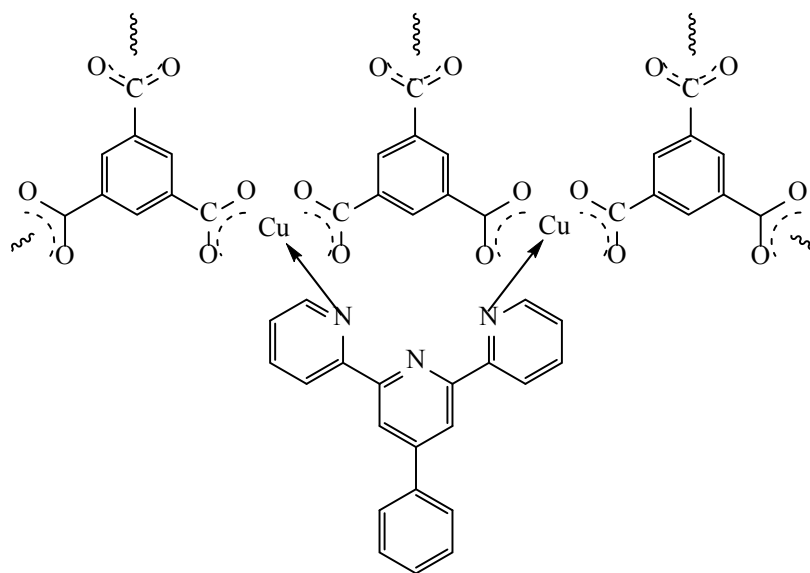
Схема 1.



1



2



3

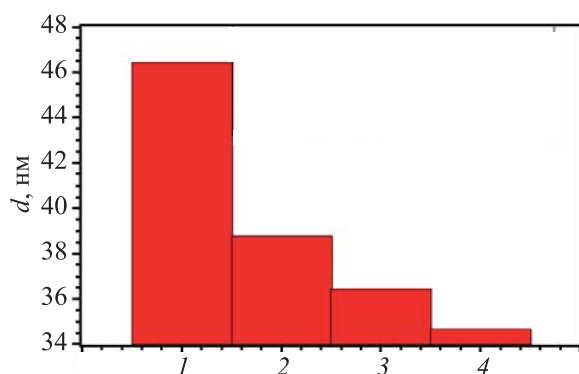


Рис. 1. Варьирование среднего размера кристаллитов меди в продуктах термолиза. 1 – Cu₃BTC, 2 – комплекс 1, 3 – комплекс 2, 4 – комплекс 3.

области температур 90–95°C с максимумом при 93°C обнаруживается незначительный эндопик с затратой энергии 36.4 Дж/г, сопряженный с потерей массы вещества 5.8%, что соответствует потере двух молекул воды (по расчету 5.62%). При дальнейшем нагревании вещество остается стабильным до 227°C, далее следует второй эндопик в области температур 227–245°C с максимумом 234.4°C и затратой энергии 92.4 Дж/г, сопряженный с потерей 41.51% массы вещества. Третий эндопик регистрируется в промежутке температур от 332.5 до 367.8°C с пиком эффекта при 340.2°C и затратой 96.67 Дж/г энергии, сопряженный с потерей 18% массы вещества.

Комплекс 1 на кривой ДСК характеризуется наличием двух четких эндопиков с максимумами эффекта при 118.16 и 267.49°C, сопряженными с затратой энергии 126 и 83 Дж/г соответственно, и третьим эндопиком с максимумом при 273.5°C, оканчивающимся при 281.93°C и плавно переходящим в экзоэффект с максимумом 314.5°C. Затрата энергии на эндопроцесс составила 25.38 Дж/г, а выделение тепла при экзоэффекте составило 47.18 Дж/г.

Термическое поведение комплекса 2 характе-

ризуется тремя эндоэффектами: значительным в интервале температур от 67.93 до 173.17°C с максимумом при 121.37°C, сопровождаемым затратой энергии 279.3 Дж/г, незначительным в интервале температур от 203.9 до 212.89°C с максимумом эндоэффекта при 208.98°C и затратой энергии 2.48 Дж/г и третьим умеренным в области температур от 259.74 до 266.77°C с максимумом эффекта при 263.45°C и затратой энергии 43.78 Дж/г.

Комплекс 3 имеет два эндопика в области температур 80.07–178°C: значительный с максимумом, приходящимся на 139.13°C, сопровождаемый существенной затратой энергии (518.55 Дж/г) и незначительный, лежащий в температурной области 311.09–342.77°C с максимумом эффекта при 342.1°C, связанным с затратой тепла в 30.9 Дж/г. Для этого соединения характерен умеренный экзопик в области 348.96–376.48°C с максимумом эффекта, приходящимся на 358.92°C и выделением 29.46 кДж/г тепла.

Продукты термолиза характеризуются плотной структурой и интенсивной черной окраской. Данные элементного анализа приведены в табл. 1. В ИК спектрах регистрируется полоса в области 3060 см⁻¹, которая может быть отнесена к валентным колебаниям С–Н связей ароматического ядра, и 1382 см⁻¹, которая характеризует скелетные колебания связей С–Н и С–N в ароматическом (гетероциклическом) ядре и отсутствует в продукте термолиза прекурсора. Рентгенофазовый анализ показал наличие наноразмерных частиц меди во всех продуктах термолиза, но средний размер частиц отличается (рис. 1).

Для установления пористости полученных кристаллических соединений рассчитывали площади поверхности по изотерме адсорбции азота (77 К), полученные данные обрабатывали с помощью анализатора поверхности Autosorb-1. Результаты эксперимента приведены в табл. 2 и на рис. 2. Образцы 1 и 2 показали малую величину удельной

Таблица 1. Элементный состав продуктов термолиза тримезината меди (прекурсора) и гетеролигандных комплексов 1–3

Продукт термолиза	C, %	H, %	N, %	Cu, %
Продукт термолиза тримезината меди (прекурсора)	41.65	1.75	–	56.6
Продукт термолиза комплекса 1	50.29	2.02	7.19	40.5
Продукт термолиза комплекса 2	64.88	3.45	11.5	20.1
Продукт термолиза комплекса 3	49.83	2.65	6.66	40.85

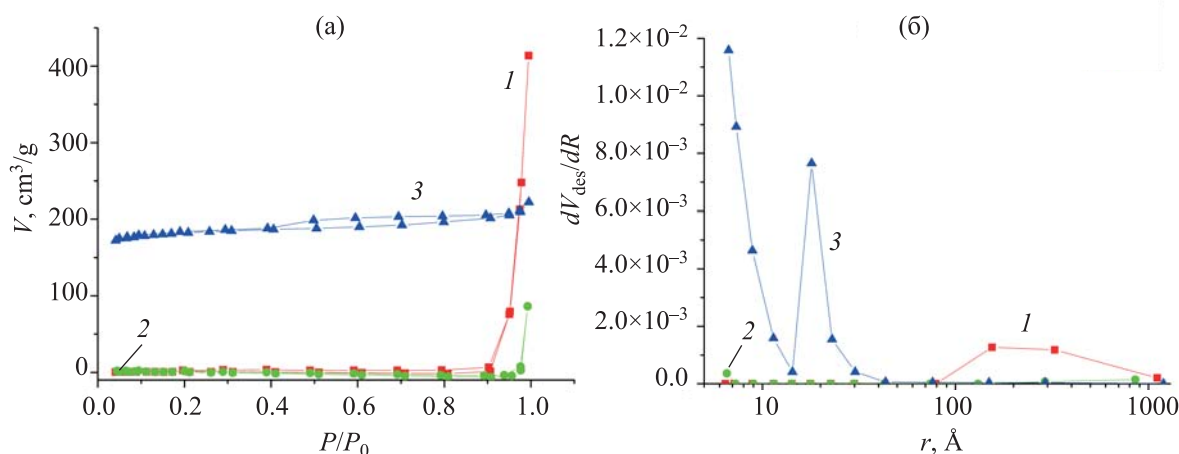


Рис. 2. Кривая сорбции-десорбции азота при 77 К (а) и распределение размера пор (б) для комплексов (1) **1**, (2) **2**, (3) **3**.

внутренней поверхности, а образец **3** имеет достаточно развитую внутреннюю поверхность, образованную микропорами со средним радиусом 0.96 нм, что близко к среднему радиусу молекулы прекурсора – тримезината меди (1.09 нм). Кроме этого, у комплекса **3** относительно большая внешняя удельная поверхность 30.3 м²/г, что значительно превышает таковую у тримезината меди (4.8 м²/г).

Способность к сорбции газов, в частности азота и углекислого газа, достаточно хорошо изучена для тримезината меди [18]. Для разнолигандных комплексов тримезината меди с полипиридинами подобные исследования не проводились. Полученные комплексы были испытаны на адсорбционную способность по отношению к метиленовому синему в его водном растворе, который рассматривается в качестве поллютанта.

Степень адсорбции R (%) (коэффициент извлечения адсорбата) рассчитывали по формуле (1).

$$R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100. \quad (1)$$

Здесь c_0 – начальная концентрация метиленовому синему, c_e – равновесная концентрация метиленового синего в момент времени t .

Величину адсорбции q_e (мг/г) рассчитывали, используя выражение (2).

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}. \quad (2)$$

Здесь V – объем раствора адсорбата, m – масса адсорбента, г.

Изотермы адсорбции рассчитаны в соответствии с известными линеализованными уравнениями Ленгмюра (3) и Фрейндлиха (4).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L c_e} + \frac{1}{q_{\max}}, \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln c_e. \quad (4)$$

Термодинамические параметры процесса адсорбции определяли, исходя из кажущейся константы равновесия, рассчитываемой по формуле (5).

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}; K_c = \frac{c_0 - c_e}{c_e}. \quad (5)$$

Кажущаяся константа равновесия адсорбции, в свою очередь, связана с изменением свободной энергии Гиббса процесса ΔG° , а, следовательно, с величинами ΔH° и ΔS° следующим уравнением (6):

$$\ln \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K_c. \quad (6)$$

Таблица 2. Удельная поверхность и размер пор комплексов **1–3**^а

Образец	$S_{\text{уд}}$, м²/г	$V_{\text{пор}}$, см³/г	$r_{\text{пор}}$, Å	$V_{\text{пор}}$, см³/г	$S_{\text{пор}}$, м²/г	$S_{\text{внеш}}$, м²/г
1	2.9	0.14	4483	0	0	–
2	3.6	0.13	748	0	0	–
3	719.3	0.34	9.6	0.27	689.0	30.3

^а $S_{\text{уд}}$ – общая удельная поверхность, $V_{\text{пор}}$ – общий объем пор, $r_{\text{пор}}$ – радиус пор, $V_{\text{пор}}$ – общий объем микропор, $S_{\text{пор}}$ – площадь поверхности микропор, $S_{\text{внеш}}$ – площадь внешней поверхности.

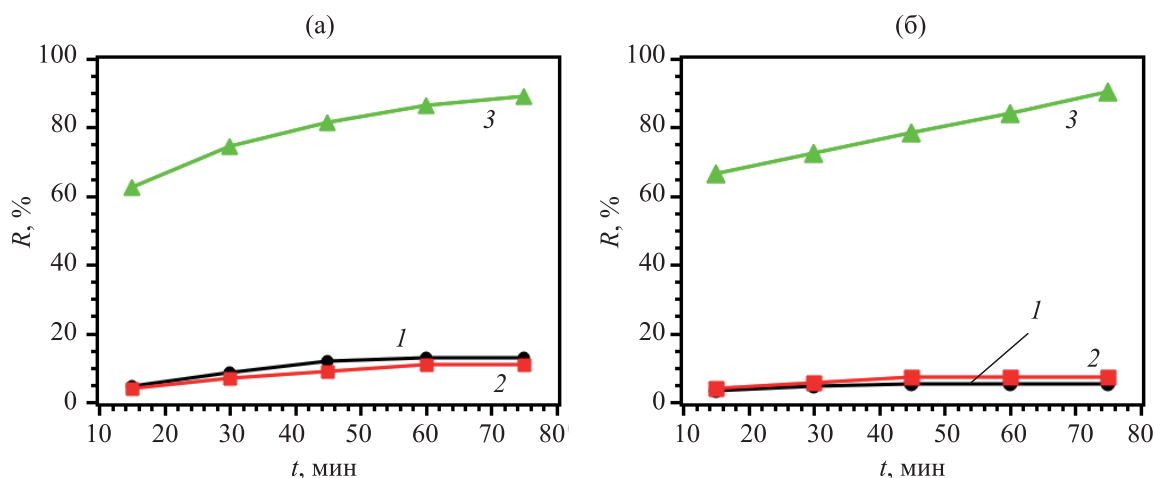


Рис. 3. Степень адсорбции метиленового синего из водного раствора при 283 (а) и 308 К (б): (1) комплекс 1, (2) комплекс 2, (3) комплекс 3.

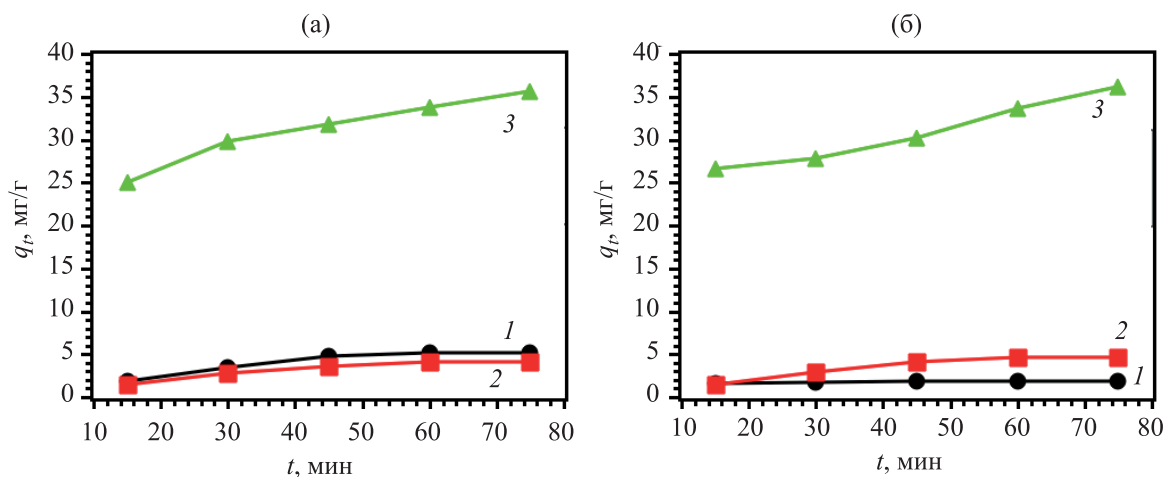


Рис. 4. Зависимость величины адсорбции от времени процесса при 283 (а) и 308 К (б): (1) комплекс 1, (2) комплекс 2, (3) комплекс 3.

Удовлетворительные сорбционные свойства по отношению к водному раствору метиленового синего показало только соединение **3** (рис. 3, 4). Для комплекса **3** рассчитаны изотермы адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха при различных температурах (рис. 5) и термодинамические показатели процесса адсорбции (табл. 3).

Таким образом, установлено, что при образовании гетеролигандных комплексов тримезина-та меди с полипиридиновыми лигандами в слу-

чае с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином соотношение металл-лиганд составляет 1:1 (по данным элементного анализа), а в случае с 4'-фенил-2,2':6',6''-терпиридином соотношение составляет 3:1. Можно предположить, что координирование 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина происходит внутри структуры координационного полимера [19], в результате чего поры значительно сужаются, расчетная по методу Брунауэра–Эммета–Теллера внутренняя поверхность существенно уменьшается по сравнению с прекурсором, а вещества не могут обладать какими-либо значительными адсорбционными свойствами. Для комплекса **3** ситуация принципиально отличается из-за специфики лиганда, обладающего значительно большими размерами молекулы, которая не мо-

Таблица 3. Термодинамические параметры адсорбции для комплекса **3**

T , К	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль
283	–65.5	–48	55
308	–76	–99	74.6

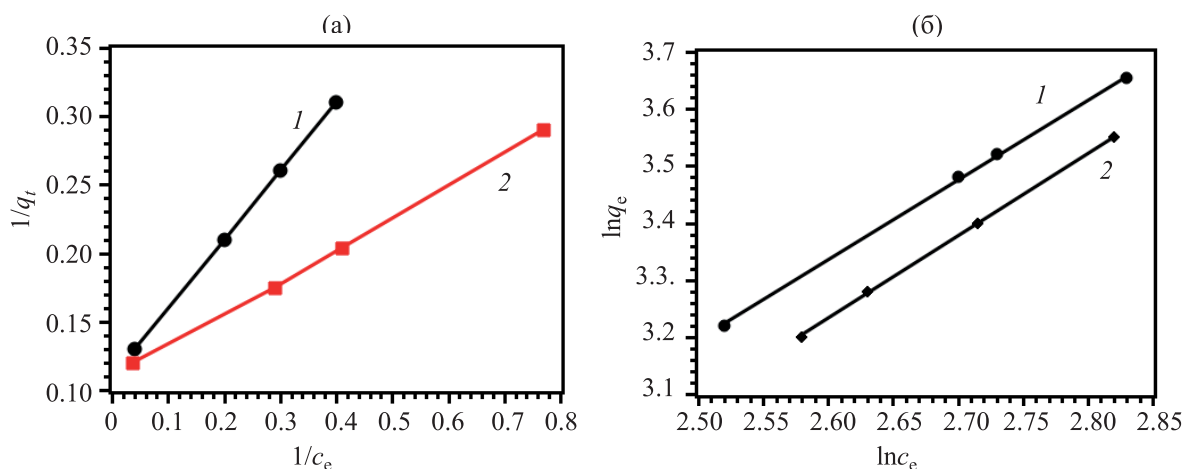


Рис. 5. График изотермы Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б) в линейной форме для соединения 3: (1) 283 К, (2) 308 К.

жет размещаться внутри каркаса и ориентируется по поверхности структуры, не столь значительно уменьшая внутреннюю поверхность. Кроме этого, имея стерические особенности, лиганд создает условия для увеличения внешней поверхности, что позволяет комплексу демонстрировать удовлетворительную сорбционную способность по отношению к модельному соединению (метиленовому синему) в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные реактивы и растворители: 1,3,5-бензолтрикарбонную (тримезиновую) кислоту (Acros Organics), гидроксид натрия (Merck), пентагидрат сульфата меди (Acros Organics), 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин (Alfa Aesar), 4'-фенил-2,2':6',6''-терпиридин (Acros Organics). Все реактивы использовали без предварительной подготовки. Этанол, метанол, этилацетат и дихлорметан квалификации не ниже ЧДА подготавливали и обезвоживали в соответствии со стандартными процедурами.

Рентгенофазовый анализ выполняли на приборе ДРОН-УМ2 (CuK_α , $\lambda = 0.15418$ нм, скорость сканирования – 2 град/мин, размер шага – 0.02°). ИК спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Nicolet 380 в таблетках КВг в диапазоне $4000\text{--}400$ см^{-1} .

Синтез тримезината меди. NaOH (0.12 моль) растворяли в 75 мл дистиллированной воды и нагревали до $60\text{--}80^\circ\text{C}$, затем вносили в полученный раствор H_3BTC (0.04 моль). Полученную смесь перемешивали до полного растворения кисло-

ты, и контролировали pH среды (не выше 6). Полученный раствор тримезината натрия быстро фильтровали горячим фильтрованием. К прозрачному фильтрату при постоянном перемешивании приливали раствор сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.06 моль) в 50 мл теплой дистиллированной воды. Перемешивание продолжали в течение 2 ч. Получали плотный гелеобразный осадок голубого цвета. Продукт оставляли на 12 ч, затем отделяли центрифугированием в течение 10 мин при 8000 об/мин. Фугат сливали, осадок промывали водой и вновь центрифугировали при тех же режимах. Промытое водой соединение переносили в колбу, добавляли 100 мл метанола и перемешивали в течение 45 мин, затем оставляли на 24 ч. Процедуру повторяли дважды, каждый раз отделяя осадок центрифугированием. Полученный продукт обрабатывали последовательно безводными этилацетатом и дихлорметаном так же, как и при обработке метанолом. Осадок отделяли центрифугированием и сушили вначале на воздухе, получая голубой мелкокристаллический порошок, далее при 140°C , получая сине-фиолетовые мелкие кристаллы, и, наконец, в вакууме при 150°C при остаточном давлении 6 Торр. Выход 10.42 г (83.4%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3440 (O–H), 1645 (C=C), 1568, 1355 (COO^-), 1060 ($=\text{CH}-\text{C}$), 936 и 774 (Me–O). Найдено, %: C 33.55; H 1.54; Cu 30.1. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_{14}\text{Cu}_3$. Вычислено, %: C 33.72; H 1.56; Cu 29.7.

Комплекс 1. Тримезинат меди (0.002 моль) суспендировали в 30 мл абсолютного этанола и при постоянном перемешивании, по каплям добавляли раствор *бi*ру (0.006 моль) в 20 мл абсолютно-

го этанола. Не прекращая перемешивания, смесь нагревали при 60°C в течение 2 ч. По истечении указанного времени сине-зеленый осадок отделяли центрифугированием, промывали абсолютным этанолом и последовательно промывали трижды метанолом с экспозицией по 12 ч, затем сухим дихлорметаном двукратно также с экспозицией по 12 ч. Сушили вначале на воздухе при 120°C в течение 12 ч, затем в вакууме при 140°C в течение 6 ч при остаточном давлении 6 Торр. Выход 1.539 г (71.74%). ИК спектр ν , см^{-1} : 3408, 3088 (O–H), 1060 (=CH–C), 1596 (C–N_{гетероцикл}), 1420, 1380 (COO[–]), 688 (Me–O). Найдено, %: C 54.15; H 2.76; N 7.61; Cu 17.95. $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{N}_6\text{Cu}_3$. Вычислено, %: C 53.7; H 2.79; N 7.8; Cu 17.7.

Комплекс 2 синтезировали аналогично. Выход 2.11 г (92.2%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3432, 3060 (O–H), 1584 (C–N_{гетероцикл}), 1420, 1380 (COO[–]), 688 (Me–O). Найдено, %: C 55.64; H 2.59; N 7.53; Cu 16.41. $\text{C}_{54}\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{N}_6\text{Cu}_3$. Вычислено, %: C 56.9; H 2.1; N 7.38; Cu 16.73.

Комплекс 3 синтезировали аналогично. Выход 1.32 г (44%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3456, 3060 (O–H), 1060 (=CH–C), 1590 (C–N_{гетероцикл}), 1416, 1380 (COO[–]), 688 (Me–O). Найдено, %: C 51.36; H 2.13; N 4.58; Cu 20.9. $\text{C}_{39}\text{H}_{21}\text{O}_{12}\text{N}_3\text{Cu}_3$. Вычислено, %: C 51.23; H 2.3; N 4.6; Cu 20.85.

Изучение сорбционных свойств. Удельную поверхность и пористость образцов определяли на автоматическом анализаторе Autosorb-1 (Quantachrome, США) статическим объеметрическим методом по сорбции азота. Сорбционную активность синтезированных комплексов исследовали на примере водного раствора метиленового синего при 10 и 35°C. В термостатированный стакан помещали 200 мл исходного раствора метиленовому синему ($c = 20$ мг/л), вносили 0.1 г соединения **1–3** и перемешивали. Через каждые 15 мин отбирали 10 мл смеси, быстро центрифугировали и определяли остаточную концентрацию красителя в растворе на спектрофотометре PerkinElmer Lambda 45 при длине волны 664 нм. Полученные результаты сравнивали с калибровочным графиком и определяли эквивалентную концентрацию красителя в заданный промежуток времени.

Термическое поведение гетеролигандных комплексов тримезината меди с полипиридиновыми лигандами. Для определения термиче-

ской стабильности и изучения продуктов термического разрушения синтезированных соединений проводили исследование термических свойств соединений на дериватографе Q-1500 D в области температур до 550°C в токе гелия при градиенте температуры 5 град/мин, а также термолиз в самогенерируемой атмосфере до 400°C с градиентом температуры 10 град/мин и экспозицией 1 ч при заданной температуре в автоматическом режиме.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы» (№77601).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M. // J. Am. Chem. Soc. 1982. Vol. 104. N 4. P. 1146. doi 10.1016/S0167-2991(09)60862-4
2. Cheetham A.K., Ferey G., Loiseau T. // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. Vol. 38. P. 3268. doi 10.1002/(SICI)1521-3773(19991115)38
3. Parise J.B. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24. N 25. P. 4312. doi 10.1021/ic00219a023
4. Natarajan S., Attfield M.P., Cheetham A.K. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. Vol. 36. N 9. P. 978. doi 10.1006/jssc.1998.7878
5. Soghomonian V., Chen Q., Haushalter R.C., Zubietta J., O'Connor J. // Science. 1993. Vol. 259. P. 1596. doi 10.1126/science.259.5101.1596
6. Dhingra S.S., Haushalter R.C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993. N 21. P. 1665. doi 10.1039/C39930001665
7. Fernández S., Mesa J.L., Pizarro J.L., Lessama L., Arritua M.I., Rojo T. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. Vol. 39. P. 3808. doi 10.1021/ic010166g
8. Venuto P.B. // Microporous Mater. 1994. Vol. 2. P. 297. doi 10.1016/0927-6513(94)00002-6
9. Bu X., Feng P., Stucky G.D. // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. P. 11204. doi 10.1021/ja983042k
10. Nangia A. // Science. 2001. Vol. 5. P. 115. doi 10.1016/S1359-0286(00)00038-3
11. Deng H., Grunder S., Cordova K.E., Valente C., Furukawa H., Hmadeh M., Gardara F., Whalley A.C., Liu Z., Asahina S., Kazumori H., O'Keeffe M., Terasaki J., Stoddart J.F., Yaghi O.M. // Science. 2012. Vol. 336. P. 1018. doi 10.1126/science.1220131

12. Furukawa H., Go Y.B., Ko N., Park J.K., Uribe-Romo F.J., Kim J., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50. P. 9147. doi 10.1021/ic201376t
13. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // *Science*. 2013. Vol. 341. P. 1230444. doi 10.1126/science.1230444
14. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. P. 42242. doi: 10.1039/c7ra05302a.
15. Dzhardimalieva G.I., Uflyand, I.E. *Chemistry of Polymeric Metal Chelates*. Cham: Springer, 2018. P. 633.
16. Chui S.S.-Y., Lo S.M.-F., Charmant J.P.H., Orpen A.G., Williams I.D. // *Science*. 1999. Vol. 283. P. 1148. doi 10.1126/science.283.5405.1148
17. Thi T.V.N., Luu C.L., Hoang T.C., Nguyen T., Bui T.H., Nguyen P.H.D., Thi T.P.P. // *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. Vol. 13. N 4. P. 035016. doi 10.1088/2043-6262/4/3/035016
18. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 1304. doi 10.1021/ja056639q
19. Todaro M., Buscarino G., Sciortino L., Aless A., Messina F., Taddei M., Ranocchiari M., Cannas M., Gelardi F.M. // *J. Phys. Chem.* 2016. Vol. 120. P. 12879. doi 10.1021/acs.jpcc.6b03237

Synthesis and Some Properties of Copper Trimesinate Complexes with Polypyridine Ligands

I. E. Uflyand^a, V. A. Zhinzilo^{a,*}, G. I. Dzhardimalieva^b, E. I. Knerelman^b,
G. I. Davydova^b, and I. G. Shunina^b

^a Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^b Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

*e-mail: zhinzilo@sfedu.ru; i06993@yandex.ru

Received May 18, 2020; revised June 18, 2020; accepted June 29, 2020

Complexes of copper trimesinate with polypyridine ligands such as 2,2'-bipyridyl, 1,10-phenanthroline, and 4'-phenylterpyridine Cu₃(BTC)₂L₃ and Cu₃(BTC)₂L were synthesized. Some properties and adsorption capacity of compounds obtained in relation to aqueous solutions of pollutants were investigated.

Keywords: polypyridine ligands, sorption, organometallic framework structures