

ВЫСОКОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ АНАЛОГИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ СЕРИИ UiO НА ОСНОВЕ БЕНЗОХАЛЬКОГЕНДИАЗОЛОВ

Д.И. Павлов^{1,2}, А.С. Потапов²

Научный руководитель – д.х.н., ведущий исследователь А.С. Потапов

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, dipavlov@tpu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) или металл-органические каркасы – объект, привлекающий внимание многих исследователей уже четвертое десятилетие. Каждый день публикуются десятки новых структур МОКП, и это число продолжает расти. Такая увлеченность научного сообщества металл-органическими каркасами обусловлена многообразием их свойств и возможных применений. На сегодняшний день существуют работы, в которых исследуется возможность применения МОКП в качестве сенсоров, хранилищ газов, использование их для разделения смесей жидкостей или газов [1]. Истоки подобного многообразия свойств лежат в самой природе МОКП – огромное количество металл-карбоксилатных вторичных строительных блоков, так же, как и структурное разнообразие органических лигандов, которые могут применяться для их синтеза, позволяет направленно получать структуры высокой кристалличности с необходимыми свойствами [2].

Отдельным классом выступают люминесцентные МОКП. Они находят применение в качестве детекторов ионов или органических молекул в растворах. Люминесценция МОКП может быть как металл-, так и лиганд-центрированной [3].

Мы использовали для построения МОКП производные бензохалькогендиазолов – известных люминофоров. В результате мы получили структурные аналоги хорошо известного и за-

рекомендовавшего себя металл-органического каркаса – UiO-68 (University of Oslo) [4], построенного с помощью ионов циркония и лигандов, содержащих фрагменты окса-, тиа- или селенадиазола (Схема 1).

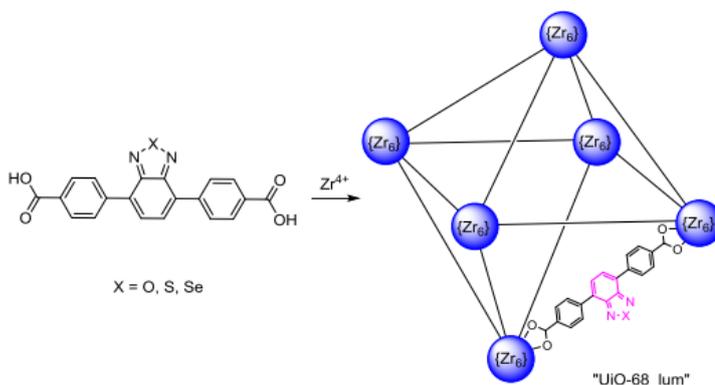


Схема 1. Синтез модифицированного каркаса UiO-68

Структура полученных соединений была подтверждена с помощью метода РФА путем сравнения с известной рентнограммой немодифицированного UiO-68. Мы подробно исследовали влияние условий синтеза, включая источник циркония, растворитель, температуру, время синтеза, на качество получаемых соединений. В дополнение к структурам, фотофизическим свойствам и способности детектировать ионы и органические молекулы в различных растворах были исследованы также газоадсорбционные свойства полученных каркасов.

Благодарности

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №20-33-70026.

Список литературы

1. Eddaoudi M. et al. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage // *Science*, 2002. – V.295. – №5554. – P.469–472.
2. Zhou H.C., Long J.R., Yaghi O.M. *Introduction to metal-organic frameworks*, 2012.

3. Allendorf M.D. et al. Luminescent metal–organic frameworks // *Chemical Society Reviews*, 2009. – V.38. – №5. – P.1330–1352.
4. Schaate A. et al. Modulated synthesis of Zr-based metal–organic frameworks: from nano to single crystals // *Chemistry–A European Journal*, 2011. – V.17. – №24. – P.6643–6651.

ТЕТРАМЕТИЛОЛГЛИКОЛУРИЛ В РЕАКЦИЯХ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

С.Ю. Панышина^{1,2}, О.В. Пономаренко³

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.А. Бакибаев²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36

³Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева
010000, Казахстан, г. Нур-Султан, ул. Саббаева 2, janim_svetatusik@mail.ru

Тетраметилолгликолурил **1** (ТМГУ), нашел широкое практическое применение в качестве биоцидной добавки [1–2], где сообщается о склонности ТМГУ **1** к элиминированию формальдегида (деметилолированию). Однако данное свойство не было изучено на возможную реакционную способность, и целью нашего исследования было провести взаимодействие ТМГУ **1** с ароматическими аминами **2a–c** в отсутствие прямого кислотно-щелочного катализа и растворителя (схема 1).

Как видно из схемы 1, при реакциях в расплаве ТМГУ **1** элиминирует формальдегид, который через предварительную стадию взаимодействия с ароматическими аминами **2a–c** и последующей конденсации со следующей молекулой амина, в конечном итоге приводит к образованию аминалей **3a–c**.

Для селективного получения аминалей **3a–c** авторы [3, 4] использовали параформ, однако требовалось присутствие карбоната натрия в реакционной смеси, в качестве катализатора.

Таким образом, мы впервые показали использование ТМГУ **1** в качестве метиленирующего реагента для ариламинов **3a–c**, и установили, что протекает процесс бисаминосочетания,

где продуктами **3a–c** являются производные аминов **2a–c**, соединенные метиленовым мостиком с выходами 94–98%:

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР для соединений **3a–c** записывали на спектрометре «Bruker AVANCE III HD» с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер ¹H и ¹³C соответственно в растворе DMSO-d₆ (внутренний стандарт TMS). Температуры плавления определяли на приборе Vuchi.

Общая процедура. В круглодонную колбу, объемом 100 мл снабженную термостойкой мешалкой помещают (0,008 моль) амина **2** и 1,05 г (0,004 моль) ТМГУ **1**. Смесь нагревают до 150 °С и перемешивают до полного реагирования **2**, помутнения смеси выпадения осадка **3**. Смесь обрабатывают ацетоном. В фильтрат по каплям добавляют воду и оставляют на ночь, выпавшее вещество белого цвета отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе.

N,N'-Дифенилметандиамин (3a). Выход 0,74 г (94%), белые кристаллы, т. пл. 63 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4,90 (2H, с, NHCH₂NH); 6,77–6,80 (2H, м, H Ph); 6,98–7,02 (2H, м, 2NH); 7,06–7,08 (4H, м, H Ph); 7,16–7,20 (4H, м, Ph).

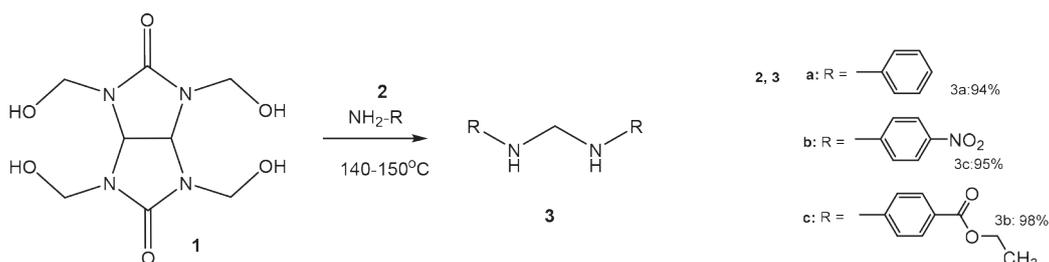


Схема 1.