

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



Полозов Максим Александрович

**СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОДЗАМЕЩЕННЫХ
ТЕРЕФТАЛЕВОЙ И АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,

старший научный сотрудник

кафедры МиФХМ

Жеребцов Дмитрий Анатольевич

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1 Карбоксилаты металлов как основа для получения углеродных нанокomпозитов	7
1.2 Особенности структуры монокарбоксилатов	8
1.3 Особенности структуры дикарбоксилатов	10
1.4 Результаты разложения карбоксилатов металлов	13
1.5 Термическая стабильность карбоксилатов щелочных и щелочноземельных бифенильных металлов	15
1.6 Особенности структуры карбоновых кислот	18
1.7 Галогенные связи	20
1.8 Металл-органические каркасы	23
1.9 МОК в катализе	28
1.10 Гидротермальный синтез	31
1.11 Механизм гидротермального синтеза	33
ГЛАВА 2 СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ	36
2.1 Особенности структуры иодзамещенных ароматических кислот и их соединений	36
2.2 Общие методы характеристики соединений	36
2.3 Синтез и характеристика малеатов Cu, La, Na, Li, Cd	38
2.4 Синтез и характеристика трииодаминобензоатов азотистых оснований и комплексов никеля	39
2.5 Синтез и характеристика 2-иодтерефталевой, 2,5-дииодтерефталевой и тетраиодтерефталевой кислот	56
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2	58
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	60
3.1. Термолиз малеатов Na, Li, Cu, Cd, La	60
3.2. Термолиз трииодаминобензоатов	77
3.3. Термолиз иодированных терефталевых кислот	80
3.4. Взаимосвязь строения молекул и термических свойств иодированных моно- и дикарбоновых ароматических кислот и их солей	83
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	88
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	90

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Исследование структуры соединений, способных образовывать галогенные связи, является актуальным направлением в современной физической химии с точки зрения фундаментальной науки. Металл-органические каркасы с галогенированными линкерными молекулами перспективны для создания сенсоров на вредные вещества. Вместе с тем, такие важные соединения, как иодзамещенные ароматические кислоты и их соли, до сих пор мало исследованы. Основным источником данных о структуре вещества являются данные рентгеноструктурного анализа, полученные при исследовании монокристаллов.

Термолиз карбоксилатов металлов является удобным способом получения композитов, состоящих из наночастиц металлов или их оксидов, включенных в углеродную матрицу. Подобные композиты позволяют исследовать магнитные и каталитические свойства наночастиц металлов. Синхронный термический анализ дает информацию о механизме термолиза, последовательности разрушения межатомных связей, устойчивости соединений к нагреванию, однако для иодированных ароматических карбоновых кислот эти сведения отрывочны.

Цель работы – определение влияния атомов ковалентно связанного иода в органической молекуле на кристаллическую структуру и термического поведения иодзамещенных моно- и дикарбоновых ароматических кислот и их солей.

Для достижения цели исследования решены следующие задачи:

- 1) Синтезировать соединения и получить их монокристаллы для решения структуры пяти трииодаминобензоатов, а также моногидрата трииодаминобензойной кислоты и дигидрата тетраиодтерефталевой кислоты. Определить количество и геометрические параметры галогенных связей в их структуре.

2) Выявить факторы, влияющие на формирование структуры полученных соединений, в том числе на образование или отсутствие в исследуемых соединениях галогенных связей.

3) Предложить механизм термоллиза малеатов Li, Na, Cu, Cd, La с привлечением результатов масс-спектрометрического анализа продуктов их разложения в газовой фазе, а также рентгенофазового и элементного анализа твердых продуктов.

4) Предложить механизм термоллиза четырех трииодаминобензоатов и трииодаминобензойной кислоты с привлечением результатов рентгенофазового и элементного анализа твердых продуктов.

5) Предложить механизм термоллиза трех иодтерефталевых кислот с привлечением результатов рентгенофазового и элементного анализа твердых продуктов.

Научная новизна и практическая значимость.

Определение кристаллической структуры дигидрата тетраиодтерефталевой кислоты, а также трииодаминобензойной кислоты и пяти ее производных.

Особенности термоллиза малеатов Li, Na, Cu, Cd, La, установленные при помощи масс-спектрометрического (МС) анализа состава выделяющихся газов. Особенности термоллиза трех иодтерефталевых кислот, трииодаминобензойной кислоты и пяти ее производных. Предложены механизмы реакций, соответствующие определенным в ходе термического стадиям потери массы, газообразным продуктам и конечному твердому продукту разложения. Предложен новый эффективный метод синтеза тетраиодтерефталевой кислоты. Тетраиодтерефталевая кислота является перспективным термически устойчивым линкером для металл-органических каркасов.

Методология и методы диссертационного исследования.

Для получения монокристаллов и однофазных образцов применялся сольвотермальный метод с применением стеклянных флаконов либо ампул. В качестве объектов исследования выступали кристаллогидраты малеатов Li, Na, Cu, Cd, La, а также моно-, ди- и тетраидтерефталевая кислота, триодаминобензойная кислота и триодаминобензоаты никеля (в виде комплексов с пиридином или γ -пиколином), диметиламмония, 7-метилхинолиния, γ -пиколиния.

Для большинства полученных соединений исследования выполнены с применением следующих методов анализа: энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, порошкового рентгенофазового анализа, синхронного термического анализа, инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, а также оптической микроскопии. Для соединений, размер и качество монокристаллов которых были достаточны, были проведены исследования с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) структуры и геометрические параметры галогенных связей и галогенных контактов для кристаллических тетраидтерефталевой кислоты, триодаминобензойной кислоты и триодаминобензоатов никеля (в виде комплексов с пиридином или γ -пиколином), диметиламмония, 7-метилхинолиния, γ -пиколиния;
- 2) особенности термолитического разложения малеатов Li, Na, Cu, Cd, La;
- 3) особенности термолитического разложения иодированных моно- и дикарбоновых ароматических кислот и их солей.

Достоверность полученных результатов и выводов, представленных в диссертационной работе, обеспечена применением комплекса современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью полученных

результатов. Полученные данные не противоречат имеющимся литературным и экспериментальным данным.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 2 конференциях. По теме диссертации опубликовано 3 работы, среди которых 1 статья в журнале, включенный в рекомендованный список ВАК РФ и 2 – включенных в международные научные базы данных Web of Science и Scopus.

Личный вклад соискателя состоял в формулировке цели и задач исследования, проведении синтеза, анализов и измерений, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке докладов конференций и научных публикаций.

Финансирование.

Диссертационное исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ №20-33-90095.

Диссертационное исследование выполнено в соответствии с планом работ по гранту, выполняемому ПП220, при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на базе ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» (соглашение №075-15-2022-1135 от 01.07.2022 г.)

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Карбоксилаты металлов как основа для получения углеродных нанокomпозитов

В последние годы область органических материалов с открытым каркасом стала одной из областей интенсивной исследовательской деятельности. Такие материалы могут иметь важные каталитические и сорбционные свойства, открытие новых структурных типов различной размерности было интересным с фундаментальной точки зрения [1-10].

Создаются также гибридные материалы, содержащие неорганические и органические линкеры с цеолитными структурами [1-2]. Цель состоит в разработке новых структур, включающих как органические, так и неорганические компоненты, с использованием новых синтетических инструментов, а также супрамолекулярной химии. При разработке гибридных структур используются преимущества координации металлов, а также функциональность органических компонентов, поскольку разнообразие органических линкеров делает такие открытые структуры привлекательными [3-9].

Карбоксилаты металлов интересны тем, что они способны образовывать каркасные структуры, в которых карбоксильная группа действует как связующее звено между неорганическими блоками. Некоторые из новых структур карбоксилатов получают путем изменения природы реагентов или условий синтеза, а также путем проведения реакций в присутствии добавок, например, таких, как органические амины; обычно реакции проводят в сольвотермических условиях. Иногда в таких условиях даже простые карбоксилаты металлов, такие как формиаты и ацетаты, кристаллизуются в новые необычные структуры [11-20]. Поэтому перед рассмотрением терефталатов, наиболее часто встречающихся как линкерные молекулы в МОК, стоит рассмотреть и монокарбоксилаты. Трииодаминобензойная кислота, рассматриваемая далее, также является монокарбоновой.

1.2 Особенности структуры монокарбоксилатов

Систематические исследования структур с открытым каркасом, построенных из монокарбоксилатных звеньев, довольно ограничены, но известны некоторые смешанные монокарбоксилаты металлов, в которых анионы сосуществуют с другими лигандами, образуя протяженные сетки различной размерности [21-24]. Например, тетрагидрат формиата меди образует двумерные (2D) слои, которые разделены молекулами воды, в то время как комплексный формиат натрия и меди $\text{Na}_2[\text{Cu}_3(\text{CHO}_2)_8]$ [Gol06] (Рисунок 1.1), а также формиат висмута имеют одномерную (1D) цепочечную структуру [25-27].

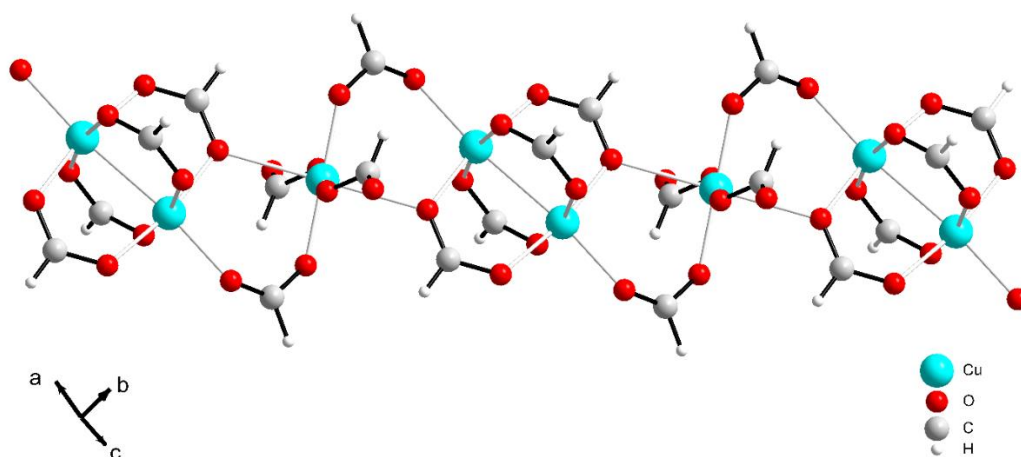


Рисунок 1.1 – Структура 1D цепочечного аниона в составе комплексного формиата натрия и меди

Известно, что монокарбоксилаты щелочных металлов имеют несколько полиморфных модификаций [28,29]. Ацетаты металлов склонны образовывать димеры, классическим примером которых является диацетат меди, который при дальнейшей ассоциации образует бесконечный массив [30-33]. Интересным слоистым MOF на основе ацетата меди является $[\{\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4\}(\text{tpt})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (tpt = 2,4,6-трис(4-пиридил-1,3,5-триазин), который имеет крупнопористую структуру, в которой димеры ацетата металла связаны N-донорными лигандами (Рисунок 1.2).

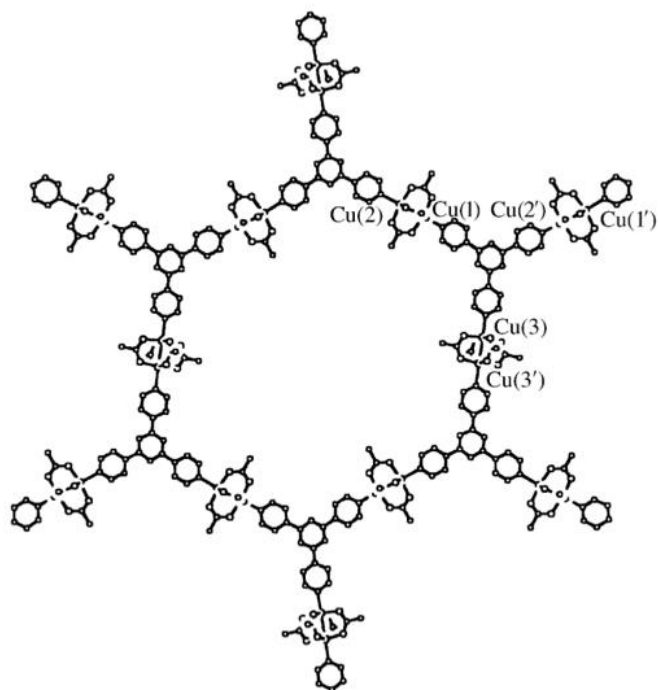


Рисунок 1.2 – Структура $[\{Cu_2(O_2CMe)_4\}_3(tpt)_2] \cdot 2MeOH$ ($tpt=2,4,6$ -tri(4-pyridyl-1,3,5- triazine))

Высокоядерные неорганические кластеры, образованные ацетатными лигандами, дают новые структуры с интересными свойствами. Такие кластеры проявляют физические свойства, зависящие от их размера. Гидроксо, оксо- и карбоксилатные группы могут служить мостиками для получения новых соединений с такими кластерами, например, $[Ba_9(MeCO_2)_{14}](ClO_4)_4$ (Рисунок 1.3) сложен из девятиядерных кластеров, скрепленных ацетатными мостиками, стабилизирующих структуру [34-38].

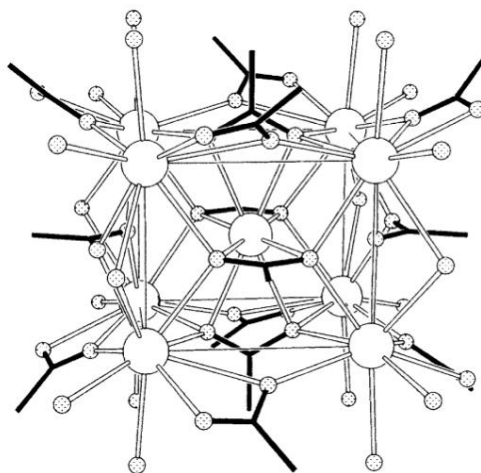


Рисунок 1.3 – Строительный блок Ba_9 в $[Ba_9(O_2CMe)_{14}](ClO_4)_4$

Коттон и Ким [41] использовали цианидные (нитрильные) лиганды для соединения димеров ацетата металла с образованием каркасных и слоистых структур, открывая тем самым новый путь для построения нейтральных каркасов. Например, $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{42}(\text{TCNE})] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (где TCNE = тетрацианоэтилен) содержит слои, образованные прямоугольными 30-членными кольцами. Слои стабилизируются π - π -взаимодействиями между $\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4\}$ и фрагментами TCNE [44-46].

Мейер и его коллеги получили и охарактеризовали гетероядерные трихлорацетаты редкоземельных элементов, обладающие полимерной структурой. Структуры имеют димерные звенья, возникающие в результате связи между двумя кристаллографически различными атомами Nd через четыре мостиковых бидентатных карбоксилатных группы. Димеры соединены квадратно-плоскими медно-кислородными звеньями, образуя одномерную цепь. Обменные взаимодействия между ионами f- и d-блока обуславливают интересные оптические и магнитные свойства этих твердых тел. В большинстве карбоксилатов металлов их структуру стабилизируют обширные сети водородных связей [46-52].

Сообщалось также о пористых гидроксиацетатах металлов, проявляющих ионообменные свойства. Трехмерный гидроксиацетат кобальта $[\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CMe})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет структуру, полностью состоящую из кобальт-кислородных октаэдров с общими ребрами [52-57].

1.3 Особенности структуры дикарбоксилатов

Алифатические дикарбоксилаты обладают высокой конформационной свободой, которая проявляется в различных способах их укладки, что дает новые каркасы. Было получено и охарактеризовано много соединений с ионами $[\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2$. В целом в алифатических карбоксилатах встречаются следующие особенности: 1) бидентатные и монодентатные способы связывания, 2) цис-цис, транс-транс или цис-транс ориентация, 3) тригональная связность атомов кислорода, 4) образование

металлоокислородных слоев или трехмерных сетей и 5) образование вторичных строительных единиц, между которыми карбоксильные группы действуют как мостиковые агенты [58-65].

В некоторых из этих дикарбоксилатов встречаются димеры катионов металлов (0D), цепи (1D) или слои (2D), в которых катионы связаны анионами дикарбоксилата, образуя каркасы более высокого размера (Рисунок 1.4) [66-74].

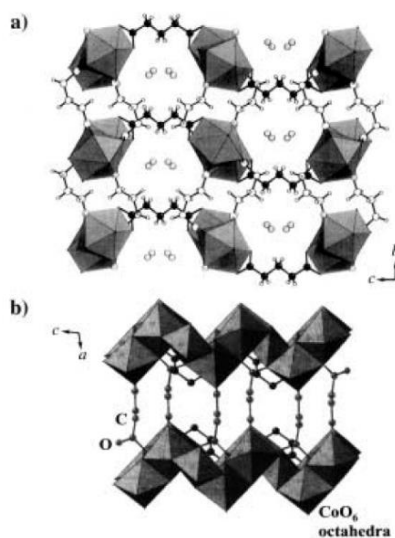


Рисунок 1.4 – а) Проекция структуры глутарата празеодима $[\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с молекулами воды, присутствующими в каналах; б) 3D-структура $[\text{Co}_5(\text{suc})_4(\text{OH})_2]$ (MIL-9), демонстрирующая опорную роль сукцинатных анионов

Слои металл-кислород имеют бесконечные связи М-О-М, образованные за счет совместного использования ребер или углов полиэдров $\{\text{MO}_x\}$ ($x = 4, 5, 6, 7$). Недавно сообщалось о сукцинатах кадмия различной размерности. В них тетраэдрическая строительная единица $\{\text{Cd}(\text{suc})_4\}$ ($\text{suc}=\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) дает 1D- и 3D-структуры, причем 3D-структура имеет взаимопроникающую алмазную топологию. Сукцинат кадмия $[\text{Cd}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 2(\text{OH})_2]$ имеет структуру, сравнимую с присутствующими в фосфатных структурах [75-80].

Форстер и Читам описали сукцинат никеля $[\text{Ni}_7(\text{suc})_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [76]. Это соединение демонстрирует бесконечный каркас Ni-O-Ni и имеет одномерные гидрофобные каналы. Так

же известны малонаты $[M(O_2CCH_2CO_2)(H_2O)] \cdot H_2O$ с октаэдрами MO_6 ($M = Cd, Co, Mn, Fe$) [102]. Межслоевые расстояния в этих карбоксилатах напрямую связаны с длиной углеродного остова дикарбоновой кислоты. Тетраэдрический кластер $\{XCd_4O_{24}\}$ ($X = Cl, Br$) в сукцинате $Na_3[Cd_5(C_4H_4O_4)_6X]$ аналогичен кластерам $\{OZn_4\}$ в $[Zn_4O(1,4-bdc)_3] \cdot 8DMFA \cdot C_6H_5Cl$ ($H_2bdc =$ бензолдикарбоновая кислота). Сложные структуры могут быть разбиты на более простые строительные блоки, чтобы облегчить проектирование новых каркасов [81-85].

Наличие бесконечных цепей M-O-M в структурах дикарбоксилатов металлов облегчает электронный и магнитный обмен в одном, двух или трех измерениях. В ранее полученных фумарате никеля, сукцинатах кобальта и адипинатах кобальта была продемонстрирована возможность формирования массивных металл-органических структур с периодическими массивами M-O-M для получения желаемых электронных, оптических и других свойств (Рисунок 1.5) [86-89].

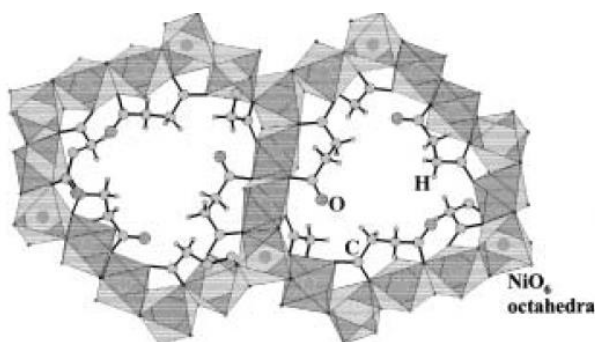


Рисунок 1.5 – Вид сукцината никеля $[Ni_7(suc)_6(OH)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ с гидрофобными каналами, выстланными метиленовыми группами

Например, в адипинате кобальта звенья $\{Co(OH)_3\}$ типа брусита связаны анионами, благодаря чему соединение проявляет интересные магнитные свойства [90-94]. Существенной особенностью большинства этих структур является то, что ионы дикарбоксилата участвуют в скелете наряду с неорганическими частицами, действуя как в составе протяженных оксидных цепей или листов, так и в качестве связей между последними. Использование длинноцепочечных дикарбоновых кислот при построении структур с открытым каркасом обычно приводит к образованию пористых твердых тел.

Большое разнообразие 3D металл-органических структур, полученных из дикарбоксилатов, побуждает к изучению различных ролей, выполняемых в них дикарбоксилатными линкерами [94-99].

1.4 Результаты разложения карбоксилатов металлов

Термическое поведение карбоксилатов щелочных металлов было предметом многих исследований. Фазовые переходы для различных щелочных n-алканоатов в диапазоне C_1-C_{20} были изучены с использованием ряда аналитических методов [100]. Разложение n-алканоатов лития и калия также систематически изучалось [101,102]. Напротив, термическое поведение карбоксилатов щелочноземельных металлов исследовалось реже, а имеющиеся данные более разрознены [101,103].

Алканоаты лития, натрия и калия проявляют сходное термическое поведение. Температура плавления членов ряда C_1-C_4 повышается с увеличением длины карбоксилатной цепи; затем она стабилизируется и существенно не меняется для остальных членов ряда [100]. Такое же поведение наблюдалось для температуры разложения алканоатов калия и лития [101,102]. Более того, при сравнении температуры плавления или температуры разложения для Li-, Na- и K-алканоатов видно, что Li-карбоксилаты имеют более низкие температуры, тогда как Na- и K-карбоксилаты ведут себя более сходным образом (Рисунок 1.6) [100-102].

K-carboxylate	onset temperature, T/K	mass loss fraction	calculated mass loss fraction ^a
methanoate	693	0.063	
	858	0.170	0.178
ethanoate	751	0.261	0.296
propanoate	771	0.347	0.384
butanoate	759	0.435	0.452
pentanoate	758	0.508	0.507
hexanoate	753	0.557	0.552
heptanoate	752	0.577	0.589
octanoate	755	0.583	0.621
nonanoate	756	0.641	0.648
decanoate	756	0.701	0.671
undecanoate	757	0.680	0.692
dodecanoate	754	0.690	0.710

Рисунок 1.6 – Термогравиметрический анализ C₁–C₁₂ карбоксилатов калия при нагревании до 600 °С в атмосфере N₂ [100-102]

С другой стороны, исследование термического разложения карбоксилатов ряда металлов показало, что их стабильность снижается в ряду Na > Ca > Fe > Mn от 300 до 200, 170 и 150 °С, соответственно [103]. Другими словами, в зависимости от природы металла термическая устойчивость карбоксилатов металлов снижается следующим образом: щелочные > щелочноземельные > карбоксилаты переходных металлов.

Результаты работы частично совпадают с поведением других карбоксилатов щелочных и щелочноземельных металлов. Как и в случае Na- и K-алканоатов, термическое поведение бифенилдикарбоксилатов натрия и калия весьма сходно, и они разлагаются при очень близких температурах (444 и 440 °С соответственно). Однако эти карбоксилаты щелочных металлов менее термически стабильны, чем бифенилдикарбоксилат магния, который разлагается при 471 °С. Таким образом, бифенилдикарбоксилаты не соответствуют упомянутому выше порядку термической стабильности, и поведение n-алканоатов металлов нельзя надежно использовать для прогнозирования стабильности их бифенилдикарбоксилатов [100-104].

1.5 Термическая стабильность карбоксилатов щелочных и щелочноземельных бифенильных металлов

Термическое разложение карбоксилатов металлов в последнее время стало предметом особого интереса ввиду их разнообразных применений. Заметная комплексообразующая способность, легкость разложения и доступность делают их потенциально полезными в качестве смягчающих агентов, катализаторов гидрирования, компонентов смазочных материалов, косметических средств, пестицидов и т. д. Конечные продукты термолиза (оксиды металлов) широко используются в качестве катализаторов, керамических красителей, фотопроводников и газовых сенсоров [105-110].

Термический анализ выявил различное термическое поведение карбоксилатов металлов. Для бифенил-2,2'-дикарбоксилатов натрия и калия наблюдался ряд переходов при 25–550 °С (Рисунок 1.7-8). Было обнаружено множество слабых пиков вблизи разложения. Такое поведение может быть связано с плавлением и характерно для карбоксилатов щелочных металлов и не наблюдалось для соединений щелочноземельных металлов. Интересно, что карбоксилаты натрия и калия имеют эндотермический и экзотермический характер разложения соответственно [111-117].

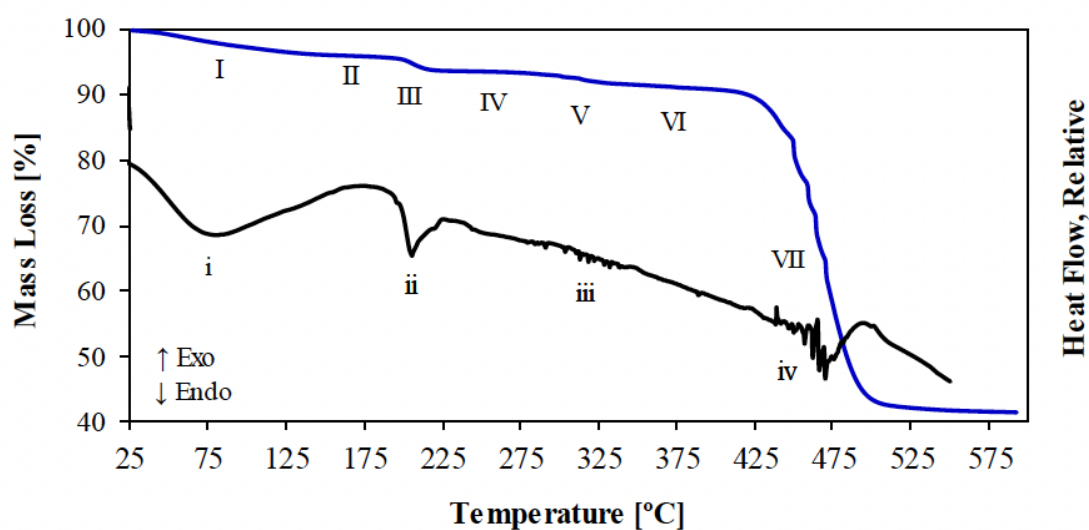


Рисунок 1.7 – Потеря массы ТГА и тепловые эффекты ДСК для разложения бифенил-2,2'-дикарбоксилата калия

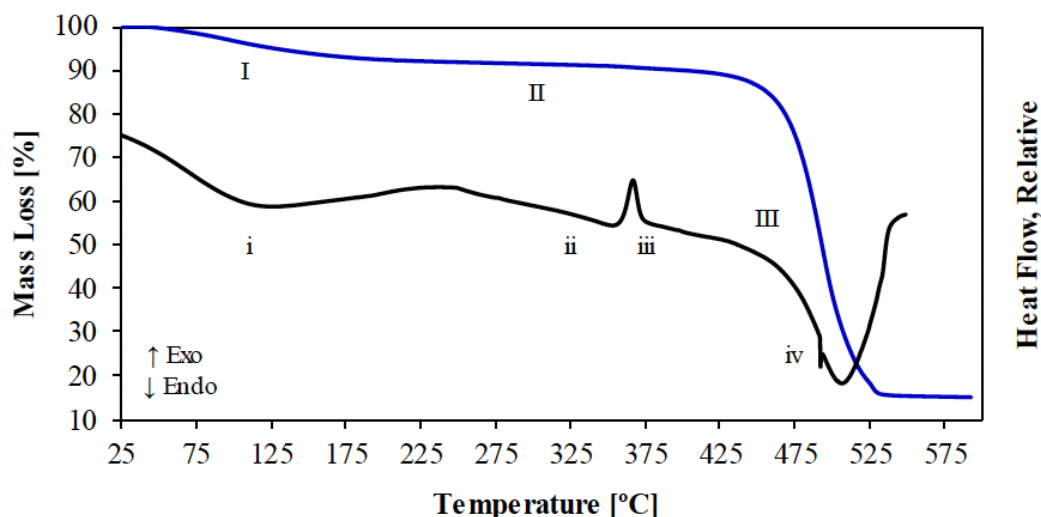


Рисунок 1.8 – Потеря массы ТГА и тепловые эффекты ДСК для разложения бифенил-2,2'-дикарбоксилата магния

Натрий, калий и магний образуют термически устойчивые бифенил-2,2'-дикарбоксилаты с температурой разложения выше 400 °С. Температурная стойкость карбоксилатов зависит от металла и возрастает в ряду щелочные < щелочноземельные металлы. Кроме того, карбоксилаты натрия и калия разлагаются с образованием карбонатов, тогда как карбоксилаты магния часто разлагаются, образуя оксид магния. Во всех случаях вероятно образование симметричного кетона флуоренона в составе продуктов разложения [112-113].

Инфракрасная спектроскопия (Рисунки 1.9 – 1.11) показала некоторые различия в способе связывания в зависимости от металла. Карбоксилаты натрия и калия существуют только в одной доминирующей конфигурации, вероятно, в ионном типе взаимодействия. Нагревание карбоксилата калия примерно до 170 °С привело к расщеплению антисимметричного карбоксилатного отрезка, что указывает на частичное изменение способа связывания на, возможно, структуру монодентатного типа. Для карбоксилата магния вероятны ионные и бидентатные структуры [114-117].

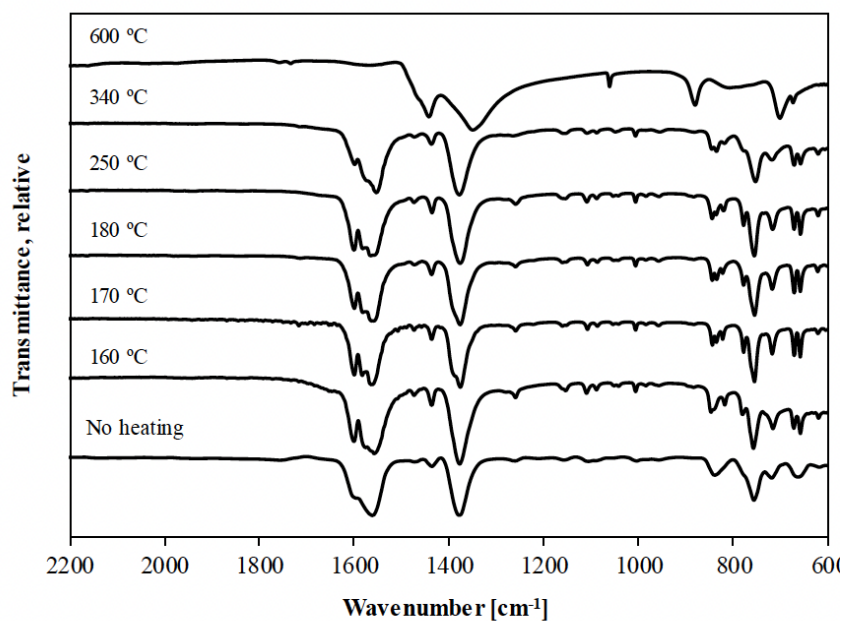


Рисунок 1.9 – Инфракрасные спектры твердого остатка, полученного после ДСК-анализа бифенил-2,2'-дикарбоксилата калия

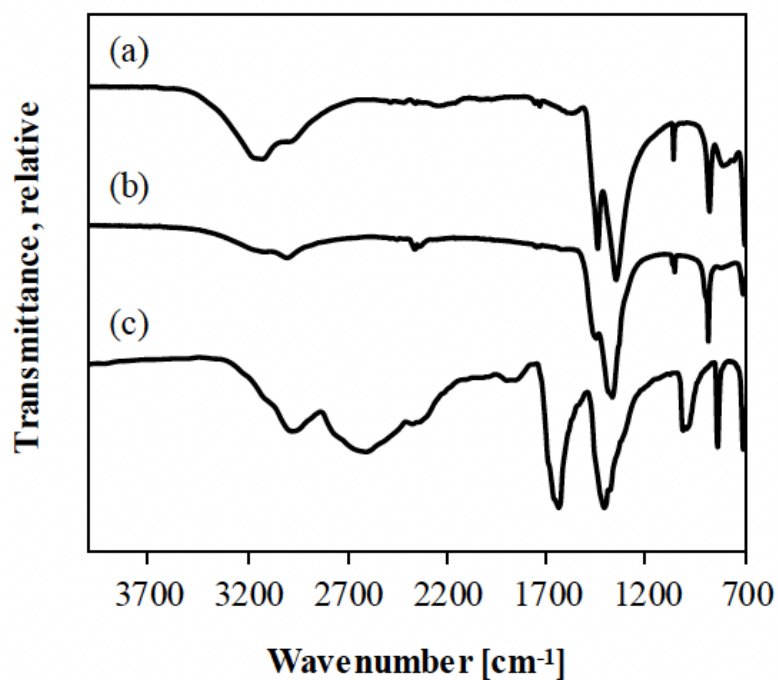


Рисунок 1.10 – Инфракрасный спектр (а) твердого остатка, полученного после термического разложения бифенил-2,2'-дикарбоксилата калия при нагревании до 600 °С, (б) карбоната калия, (с) бикарбоната калия

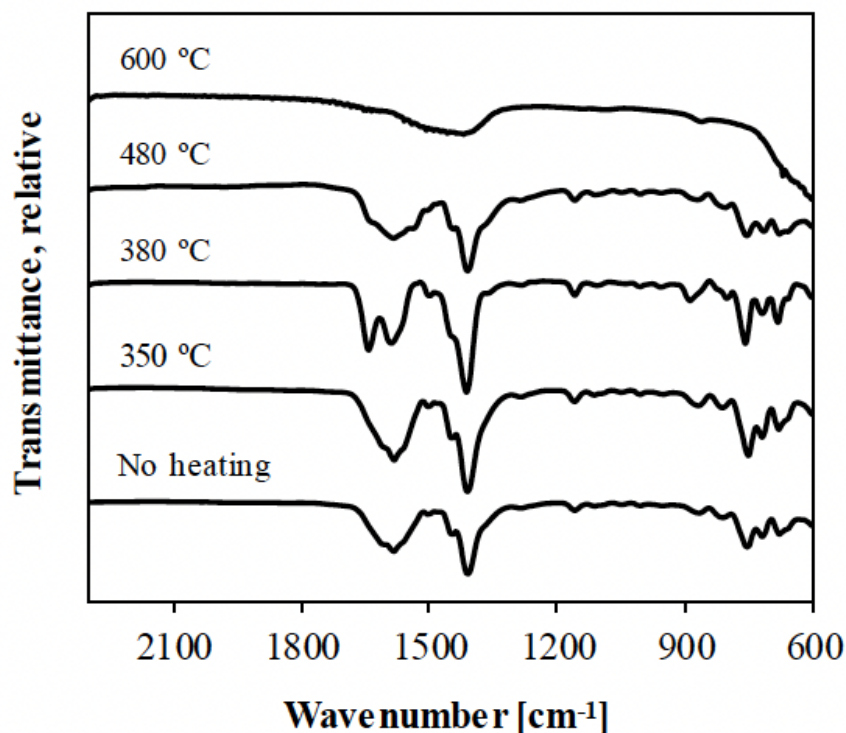


Рисунок 1.11 – Инфракрасные спектры твердого остатка, полученного после ДСК-анализа бифенил-2,2'-дикарбоксилата магния

1.6 Особенности структуры карбоновых кислот

Как и в случае большинства производных n-алканов, n-алкилкарбоновые кислоты демонстрируют чередование температур плавления между нечетными и четными членами ряда. Это связано с различиями в их кристаллической структуре, поскольку свойства жидкой фазы, в частности температуры кипения, монотонно возрастают с увеличением длины цепи. Изучение карбоновых кислот методом рентгеновской дифракции относится к началу XX века: кристаллическая структура октадекановой (стеариновой) кислоты была успешно определена Мюллером в 1927 г, всего через шесть лет после первого исследования структур органических кристаллов. После этих исследований и другие кислоты широко изучались (Рисунок 1.12) [118,119].

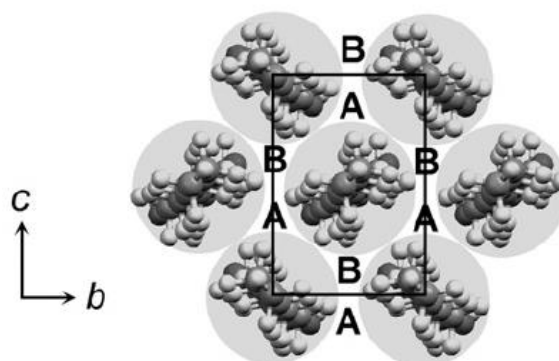


Рисунок 1.12 – Идеализированное представление упаковки молекул н-алкилкарбоновых кислот, иллюстрирующее два набора полостей, обозначенных А и В

Упаковка углеводородных цепей в длинноцепочечных н-алкилпроизводных такова, что молекулы располагаются слоями, в которых их длинные оси параллельны и близки к нормали к плоскости слоев. Возможное плотноупакованное расположение протяженных н-алкильных цепей внутри таких слоев подробно описано Китайгородским. В отношении плавления карбоновых кислот Ларссон предположил, что «чередование температур плавления зависит от различий в плотностях упаковки на границе слоев» [119-120].

Показано, что в ряду короткоцепочечных н-алканов от пропана к нонану чередование температур плавления прямо коррелирует с плотностью кристаллов: нечетные алканы имеют систематически более низкую плотность и более низкую температуру плавления. В соответствии с предположением Ларссона, это можно объяснить переменной плотностью упаковки на границе слоев: более плотные и прочные контакты устанавливаются между метильными группами на обоих концах четных алканов, а менее прочные – на концах нечетных. Данный эффект может присутствовать и в слоях димеров молекул карбоновых кислот, для которых кристаллические структуры могут быть объяснены на основе простой двумерной геометрической модели.

Термоаналитическое исследование алкандикарбоновых кислот от щавелевой (C_2) до себациновой (C_{10}) обнаружило, что их температура

плавления обратно пропорциональна плотности кристаллов (Рисунок 1.13) [120-121].

	Structure modification	Space group	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\beta/^\circ$	$U_{\text{cell}}/\text{Å}^3$	T/K	$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$ (at T)	$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$ (at 270 K)	M. p./K
C ₆	<i>C</i>	<i>P2₁/c</i>	15.0180(15)	5.0236(5)	9.9426(6)	106.549(5)	719.0(1)	240	1.073	1.060 ^b	271
C ₇	<i>C'</i>	<i>P2₁/c</i>	16.0089(15)	5.0764(4)	10.1589(7)	92.864(3)	824.6(1)	230	1.049	1.029 ^b	262
C ₈	<i>C</i>	<i>P2₁/c</i>	18.6641(11)	4.9756(3)	9.5741(5)	95.774(2)	884.6(1)	170	1.083	1.038 ^a	289
C ₉	<i>C'</i>	<i>P2₁/c</i>	21.1130(3)	4.9188(6)	10.1177(7)	93.778(7)	1048.5(2)	270	1.002	1.002 ^a	285
C ₁₀	<i>C</i>	<i>P2₁/c</i>	22.8440(16)	4.9612(3)	9.3977(6)	93.559(4)	1063.0(1)	170	1.076	1.025 ^a	305
C ₁₁	<i>C'</i>	<i>P2₁/c</i>	25.839(3)	4.9123(4)	10.0285(11)	99.010(3)	1257.2(2)	300	0.984	0.987 ^b	302
C ₁₂	<i>C</i>	<i>P2₁/c</i>	27.563(2)	4.9627(3)	9.5266(6)	98.006(2)	1290.4(2)	270	1.031	1.031 ^a	318
C ₁₃	<i>C''</i>	<i>C2/c</i>	59.880(2)	4.9425(2)	9.8118(5)	93.800(2)	2897.5(2)	310	0.983	1.000 ^c	314
C ₁₄	<i>C</i>	<i>P2₁/c</i>	31.559(3)	4.9652(5)	9.4260(11)	94.432(4)	1472.6(3)	270	1.030	1.030 ^a	328
C ₁₅	<i>C''</i>	<i>C2/c</i>	69.258(3)	4.9556(2)	9.7197(4)	98.024(2)	3303.3(2)	320	0.975	0.997 ^c	325

^a Measured. ^b Extrapolated. ^c Estimated.

Рисунок 1.13 – Кристаллографические данные и температуры плавления алкандикарбоновых кислот [120-121]

Происхождение эффекта чередования для нечетных и четных дикарбоновых кислот также может быть объяснено на основе двумерной геометрической модели. В четных двухосновных кислотах молекулы смещены вдоль своих длинных осей, чтобы уменьшить отталкивание атомов в плоскости между карбоксильными группами. В нечетных двухосновных кислотах достижение аналогичного расположения смещения не согласуется с плотной упаковкой, а отталкивающие контакты между карбоксильными группами уменьшаются вместо этого за счет внутримолекулярных искажений, которые приводят к более высокоэнергетическим молекулярным конформациям и, следовательно, к более низким точкам плавления [120-122].

1.7 Галогенные связи

Основная часть представленной диссертации посвящена иодированным ароматическим кислотам, поэтому следует рассмотреть природу галогенных связей. История галогенной связи (ГС) насчитывает примерно два века от времени, когда комплекс $I_2 \bullet \bullet \bullet NH_3$ был случайно синтезирован во время работы в лаборатории Дж. Л. Гей-Люссака. Далее потребовалось еще столетие до открытий соединений с переносом заряда, сделанных Р. Малликеном и О. Хасселем, которые позволили развить успехи в понимании природы взаимодействия, приводящего к образованию такого комплекса [123-127].

В 1819 г. П. Пеллетье и Ж. Б. Ковентуа сообщили о способности дигалогенов взаимодействовать с анионами. В частности, они опубликовали синтез трииодида стрихнина, где I_3^- анион образуется при взаимодействии I^- с I_2 . Образование трииодидных анионов также использовалось несколькими другими исследователями, чтобы объяснить большую растворимость I_2 в различных растворителях при добавлении иодидов металлов, а также реакции между галогенидами металлов и I_2 . В 1870 г. С. М. Йоргенсен предположил, что полииодидные алкалоиды содержат иодид-анионы, а также I_2 и опубликовал первое систематическое исследование по этой теме [127-132].

В 1883 г. О. Руссопулос сообщил о синтезе аддукта хинолина/иодоформа, показав, что галоидоуглеводороды образуют аддукты с основаниями Льюиса. Впервые об образовании галогенсвязанных комплексов с участием брома и хлора в качестве акцепторов электронов в конце XIX века сообщили И. Ремсен и Дж. Ф. Норрис, описавшие димеры 1:1, образованные Br_2 и Cl_2 с различными аминами. С другой стороны, первый ГС-аддукт с участием F_2 был зарегистрирован лишь 80 лет спустя, когда стало возможным выделить F_3^- анион используя экстремальные условия, синтез аддуктов $F_2 \cdots NH_3$ и $F_2 \cdots OH_2$ был осуществлен только в 1990-х годах. Сегодня хорошо известно, что сила ГС зависит от поляризуемости донорного атома ГС, то есть $F < Cl < Br < I$. Фактически, F с наименьшей вероятностью будет участвовать в ГС, поскольку является менее поляризуемым атомом галогена, и может выступать в качестве донора ГС только при добавлении к особенно сильным электроноакцепторным группам. Подсчитано, что поляризуемость радиоактивного астата, самого тяжелого галогена, должна быть выше, чем у йода, благодаря чему астат может действовать как донор ГС лучше, чем иод [132-139].

Сборники, в которых собраны подобные результаты, начали появляться в середине 20-го века, однако обобщения не были признаны до конца 20-го века. Давно известно, что при растворении I_2 в органических растворителях образуются растворы различной окраски с ацетоном, спиртами, эфирами,

аминами, диоксаном, бензолом, алифатическими углеводородами, четыреххлористым углеродом и хлороформом. УФ-видимая спектроскопия показала, что перенос заряда на галоген происходит во всех этих комплексах. Кристаллографические исследования, проведенные О. Хасселем в 1950-х гг., сыграли решающую роль в выявлении структурных особенностей межмолекулярного взаимодействия, происходящего в ряде комплексов, образованных дигалогенами. В частности, в 1954 г. он описал структуру аддукт $\text{Br}_2 \cdot \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ в виде бесконечной цепи, содержащей “мостики-молекул галогена”, связывающие молекулы диоксана вместе. В этом аддукте ковалентное расстояние $\text{Br}-\text{Br}$ оказалось немного больше, чем в изолированной молекуле Br_2 , межмолекулярное расстояние $\text{Br} \cdots \text{O}$ было меньше суммы их соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов, а угол $\text{Br}-\text{Br} \cdots \text{O}$ был близок к 180° . Эти три особенности являются общими и отличительными для ГС [140-146].

Постепенно стало ясно, что можно проектировать и настраивать структурные и функциональные особенности самособирающихся аддуктов, выбирая природу и структуру молекул, участвующих в образовании ГС. Однако прошло много времени, прежде чем было признано, что электрофильное поведение атомов галогена является распространенным явлением и может способствовать предсказуемому образованию сильных и целенаправленных взаимодействий в твердой, жидкой и газовой фазах (Рисунок 1.14) [147-150].

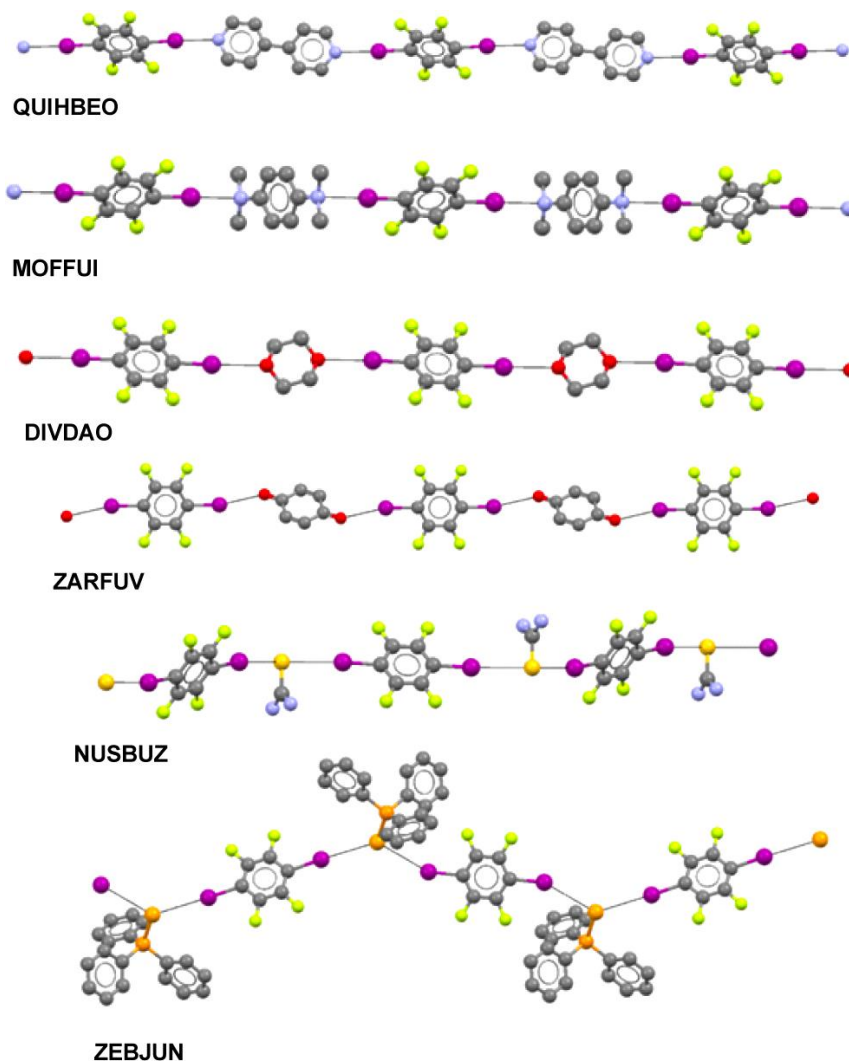


Рисунок 1.14 – Примеры бесконечных цепей, связанных галогенами

В последние годы число статей по ГС росло очень быстро, и данное направление превратилось в одно из наиболее часто используемых инструментов для направления и контроля молекулярной сборки [150-152].

1.8 Металл-органические каркасы

Металл-органические каркасы (МОК) – объекты, которые строятся с участием ди- и поликарбоновых кислот, в том числе терефталевой, важной для данной диссертации. МОК являются классом высокопористых материалов, конкурирующих с активированными углями или цеолитами. Активированный уголь имеет широкий диапазон размеров пор, и их распределение не является монодисперсным, в отличие от МОК. Молекулярные сита имеют регулярный, но слишком малый размер пор.

Известны алюмосиликатные кристаллические цеолиты, которые обладают монодисперсной пористостью в диапазоне нескольких ангстрем из-за больших пустот в кристаллической решетке. Благодаря своей высокой пористости и монодисперсности цеолиты широко используются в качестве селективных адсорбентов, катализаторов и носителей катализаторов в органической и неорганической химии. Алюмосиликатоподобные цеолиты, состоящие только из атомов углерода, пока не обнаружены [155]. В дополнение ко всем преимуществам алюмосиликатных цеолитов, их углеродные аналоги будут обладать важным преимуществом высокой электропроводности, что определяет их потенциальное электрохимическое применение: в топливных элементах, суперконденсаторах, батареях, а также в газовых датчиках [156-159]. Высокая химическая инертность углерода значительно расширяет применение таких цеолитов в сильноокислых или щелочных средах, в которых невозможно использовать алюмосиликатные цеолиты. Среди классов высокопористых материалов, включающих также активированные угли и цеолиты, металл-органические каркасы не имеют себе равных в структурном разнообразии, а также по диапазону химических и физических свойств. Металл-органические каркасы (МОК, английский вариант Metal Organic Framework, MOF) представляют собой протяженные кристаллические структуры, в которых катионы металлов или кластеры катионов («узлы») соединены жесткими органическими «линкерными» анионами или молекулами. Разнообразие ионов металлов, органических линкеров и структурных мотивов дает огромное количество возможных комбинаций. МОК часто сравнивают с цеолитами из-за их большой площади поверхности и высокой степени кристалличности. В связи с этим, МОК, наряду с цеолитами, находят применение в гетерогенном катализе, а также в технике для обнаружения примесей в газах и разделения газов [155-159]. Наиболее важным отличием между МОК является на порядок более широкое разнообразие и гибкость структуры в сочетании с меньшим количеством

топологических ограничений при формировании пористых пространственных решеток (Рисунок 1.15).

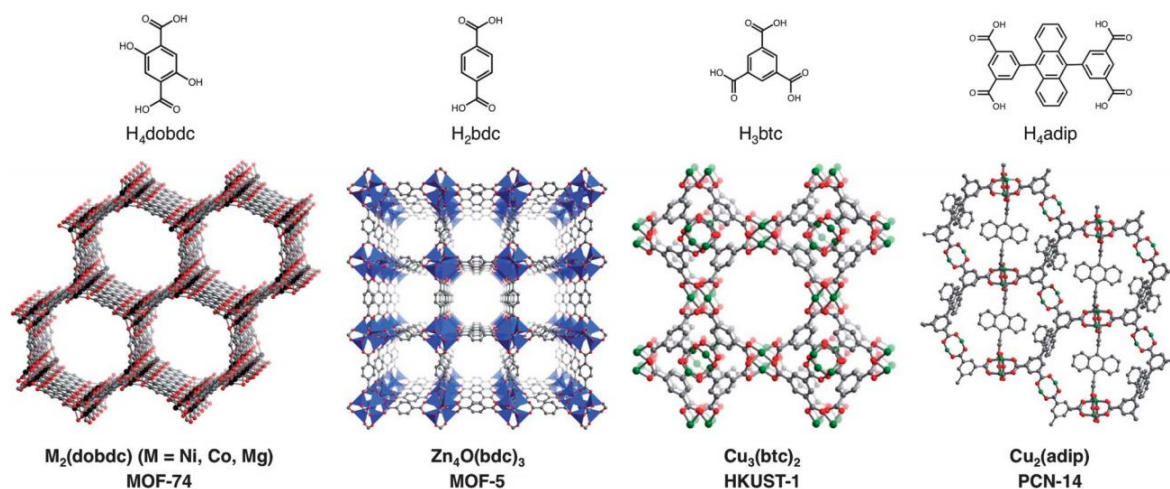


Рисунок 1.15 – Примеры металл-органических каркасов

Цеолиты ограничены тетраэдрическими (Si/Al) группами O_4 , в то время как неорганические вторичные структурные единицы МОК могут представлять собой либо отдельный атом металла, либо одно-, двух- или трехмерные неорганические кластеры [160]. Однако из-за структурных особенностей (наличие органических линкеров) МОК значительно уступают цеолитам в температурной стабильности. Первое упоминание об адсорбции газа с использованием МОК было опубликовано в 1997 году и с тех пор МОК стали активной областью исследований, результатом которых стало множество публикаций. В последнее время исследователи рассматривают металл-органические каркасы в качестве химических сенсоров. В течение последних десяти лет было проведено множество исследований, посвящен функциональным свойствам получаемых МОК, таким как хранение газа [160-162], селективное разделение газов и других молекул [163], “адресная” доставка лекарственных средств [164], электрохимические применения и т.д. Как и в случае со многими другими материалами, структура оказывает решающее влияние на функциональность получаемых МОК, что, в свою очередь, делает синтез новых пористых координационных полимеров принципиально необходимым для создания материалов с желаемыми свойствами. В этом направлении предстоит провести много исследований, но

исключительная способность настраивать структуры и свойства МОК представляет собой важное преимущество перед другими классами потенциальных материалов для химических сенсоров.

Уникальное сочетание органических и неорганических структурных элементов позволяет получать материалы с уникальными свойствами. Таким образом, с одной стороны, МОК характеризуются высокой структурной прочностью и значительным объемом пор (50% от общего объема и более). С другой стороны, выбор исходных структурных элементов позволяет варьировать такие параметры, как размер образующихся пор (увеличить до 98 Å), плотность (уменьшить до 0,126 г/см³), а также удельную площадь поверхности, вплоть до поразительного значения в 6000 м²/г [165], что открывает новые возможности для получения материалов с заданными физико-химическими свойствами. Гибкость, с которой геометрическая структура, размер и свойства могут варьироваться в МОК, привела к синтезу и исследованию структуры и свойств более 10000 металл-органических каркасных структур за последнее десятилетие [166]. Размеры пор определяются длиной углеродной цепи линкера или количеством бензольных колец в его составе, а дополнительная селективность и уникальные химические свойства пор обеспечиваются введением различных заместителей и функциональных групп в структуру линкера (Рисунок 1.16).

Модификация свойств МОК возможна путем выбора соответствующих исходных компонентов. Использование такой стратегии привело к созданию материалов, обладающих как свойством избирательного поглощения малых молекул, так и способностью адсорбировать такие крупные молекулы, как фуллерены C₆₀ и даже белок миоглобин [167]. Стоит отметить, что важен не только выбор самих конструктивных элементов, но и то, как они соединены.

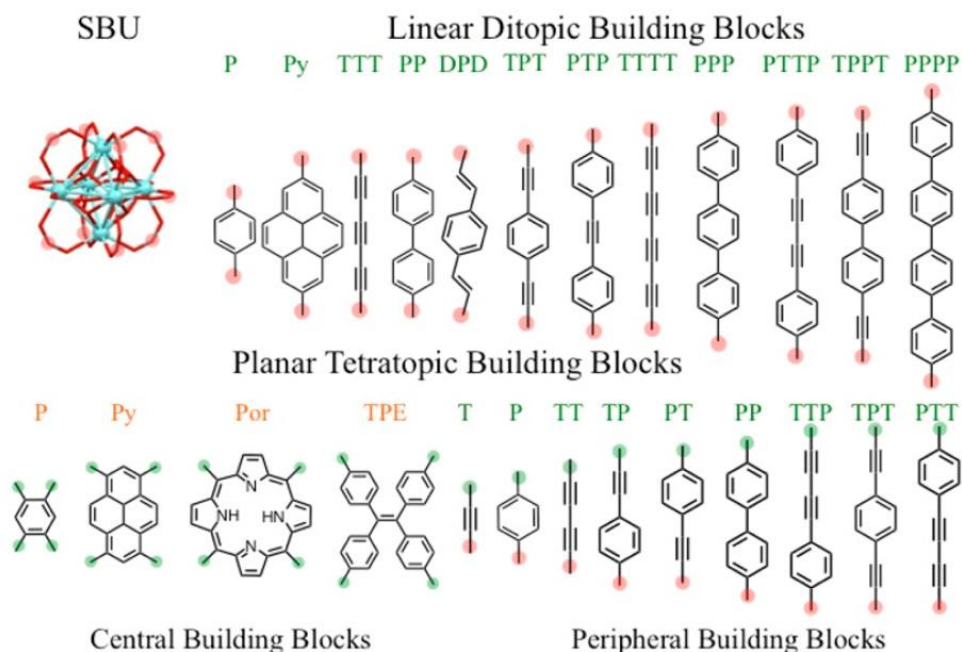


Рисунок 1.16 – Примеры известных и гипотетических молекул-линкеров для создания металл-органических каркасов [166]

Органические линкеры различных размеров и замещений позволяют получать МОК, отличающиеся размерами пор/каналов или тем фактом, что внутренняя поверхность в них занята функциональными группами различной природы. Таким образом, полученные соединения могут быть использованы для разделения сложных смесей не только благодаря селективному по размеру фактору, но и благодаря взаимодействию адсорбата с внутренней поверхностью, что позволяет разделять молекулы с очень похожими свойствами. Существует потребность в чувствительном и селективном обнаружении аналитов в газовой фазе для целого ряда приложений, включая управление производственными процессами, обнаружение химических угроз, медицинскую диагностику, контроль качества пищевых продуктов, безопасность труда и мониторинг окружающей среды. Большинство серийно выпускаемых сенсоров основаны на пленках из органических полимеров или неорганических полупроводников, которые поглощают молекулы аналита или реагируют с ними [168]. Обычно отслеживаются изменения электрических, фотофизических или механических свойств этих пленок. Величины изменений обычно сильно зависят от концентрации анализируемого вещества,

а также от химических и физических характеристик анализируемого вещества, таких как кислотность или основность, склонность отдавать или принимать электроны и способность проникать в пленки. Несмотря на то, что ряд химических сенсоров был успешно коммерциализирован, существует потребность в их улучшении.

1.9 МОК в катализе

Металл-органические каркасы, также называемые пористыми координационными полимерами, представляют собой трехмерные пористые кристаллические материалы с бесконечными решетками, синтезированные из вторичных строительных единиц, солей или кластеров катионов металлов и полидентатных органических лигандов со связями координационного типа (Рисунок 1.17) [168-170].

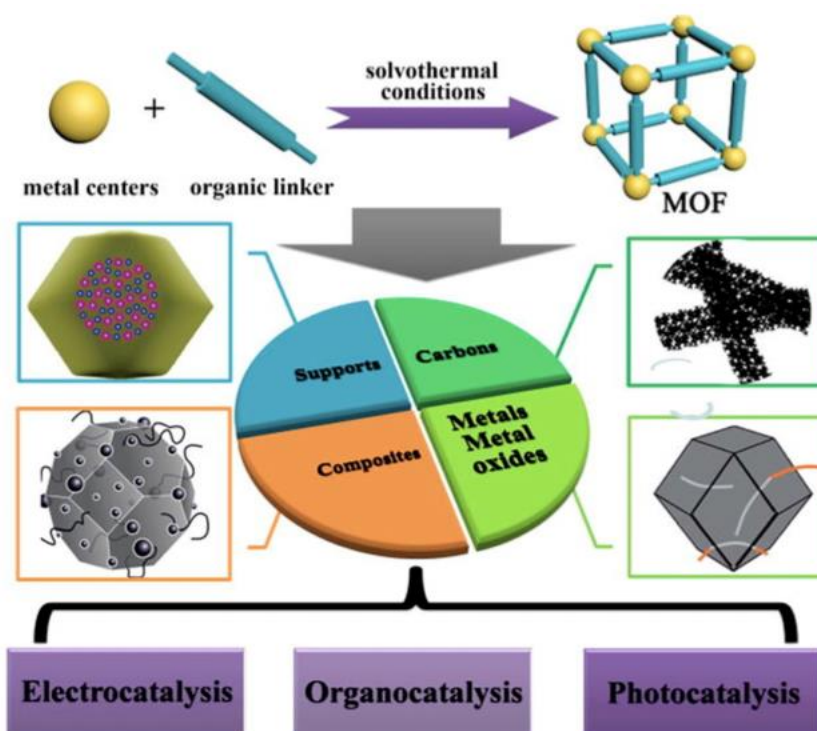


Рисунок 1.17 – МОК и их производные в гетерогенном катализе

Их структура является гибкой и может быть настроена путем изменения природы катиона металла и линкеров, а также постсинтезной модификации. МОК – микро- и мезопористые материалы и обладают сверхвысокой площадью поверхности до $10000 \text{ м}^2/\text{г}$, что в разы выше, чем у цеолитов и

активированных углей. Конструкции и применение МОК были впервые предложены и подчеркнуты в 1990-х годах группами Робсона, Мура, Яги, Китагавы и Ферея. В настоящее время сообщалось о более чем 20000 структур МОК. Наиболее часто используемыми в настоящее время МОК являются MIL-53, HKUST-1, Fe-BTC и ZIF-8 (Рисунок 1.18) [168-173].

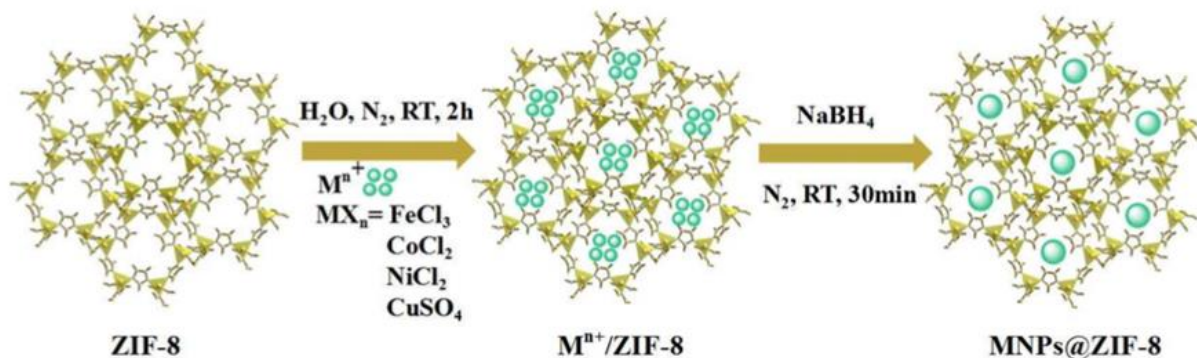


Рисунок 1.18 – Синтез NPs переходных металлов, внедренных в ZIF-8

К их приложениям относятся, среди прочего, хранение газов, преобразование энергии, сенсорика, доставка лекарств, протонная проводимость и катализ, а их области применения — в нефтехимической и текстильной промышленности, на транспорте, в прототипах полностью электрических автомобилей, в упаковке пищевых продуктов и в респираторах [174].

В 1994 году Фуджита и др. сообщили об успешном каталитическом использовании клатрата MOF14. Эти авторы построили двумерную двумерную сеть $\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)_2$ путем реакции между $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и $(4,4'\text{-bpy})$, и они использовали этот клатрат МОК в качестве гетерогенного катализатора цианосилилирования альдегидов [175].

МОК исследуют методами просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, порошковой рентгеновской дифракции, включая проверку термической стабильности и определение площади поверхности по БЭТ [176].

Описано создание каталитических наночастиц (NP) металлов методом, состоящим в смешивании соли металла с водной суспензией МОК с последующим восстановлением NaBH_4 или другим подходящим

восстанавливающим агентом. Катализатор МОК-NP может быть изучен ПЭМ и дифракцией электронов, создающей кольцеобразное изображение в темном поле, сформированное некогерентно рассеянными электронами.

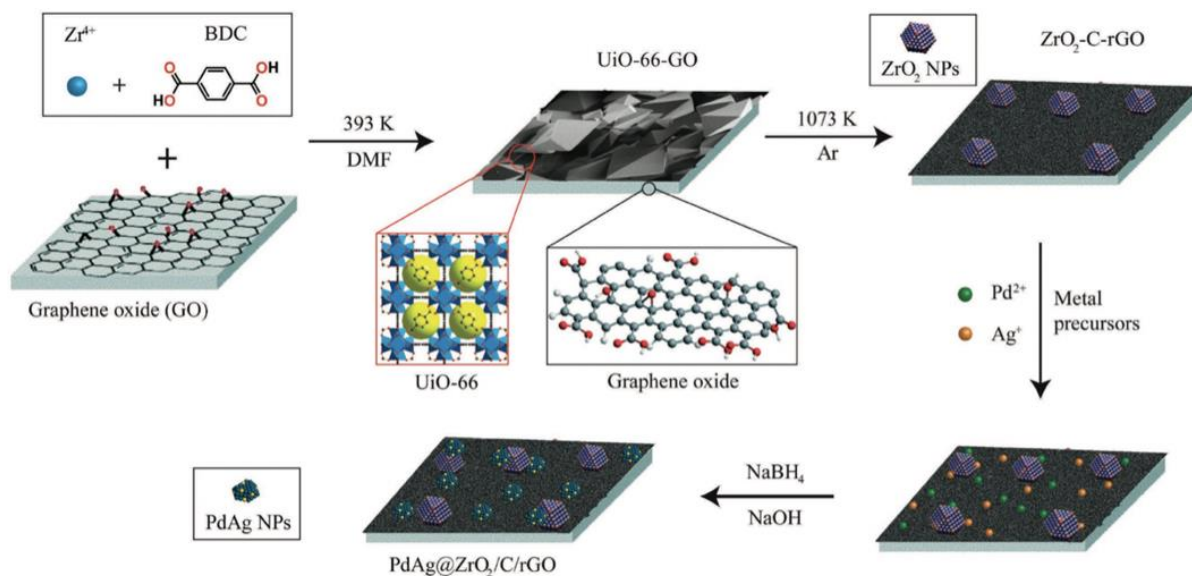


Рисунок 1.20 – Схематическая иллюстрация изготовления PdAg@ZrO₂/C/rGO

Серии 2D-изображений ПЭМ под разными углами наклона образца позволяют выполнить томографическую 3D-реконструкцию композита NP/МОК, которая показывает, расположены ли NPs только внутри каркаса МОК. Измерение размера NPs с помощью ПЭМ представляет проблему только из-за малого размера NPs и отсутствия контраста с каркасом МОК, а заряды, которые накапливаются под электронным пучком, вызывают искажение изображений. Следовательно, каркас МОК можно разрушить, а металлические NPs можно стабилизировать с помощью полимера. Например, ZIF-8 расщепляют с использованием этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в присутствии поли(винилпирролидона) (PVP, Mw = 10 000) [177].

В противном случае сорбция азота катализатором МОК-NP также показывает значительное уменьшение размера по сравнению со свободным МОК. Могут также применяться новые методы характеристики, такие как электронная микроскопия высокого разрешения с поправкой на сферическую

абerrацию и криоэлектронная микроскопия [178]. Содержание металлов в МОК можно определить с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [179]. Эти данные вместе с площадью поверхности металла NPs, определенной с помощью ПЭМ, позволяют рассчитать значения TOF, приходящиеся на атом поверхности NPs. Пространственное расположение металлических NPs в МОК может быть исследован с помощью экспериментов с рентгеновским синхротронным излучением [180]. Кристалличность наноматериала может быть проверена с помощью HRTEM. Для элементного анализа используется энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, в конечном итоге называемая энергодисперсионным рентгеновским анализом или также энергодисперсионным рентгеновским микроанализом. Этот метод основан на взаимодействии источника рентгеновского излучения с образцом и позволяет определить, имеют ли биметаллические NPs структуру однородного сплава или структуру типа ядро-оболочка [181]. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) позволяет определить степени окисления металла в NP. Эти методы могут быть дополнены инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье, ЯМР и спектроскопией электронного парамагнитного резонанса, когда их использование целесообразно.

1.10 Гидротермальный синтез

Часть синтетических реакций в данной диссертации проводилась при избыточном давлении в герметичной посуде. При гидротермальном синтезе химические реакции веществ протекают в закрытом и нагретом водном растворе при повышенных температурах ($T > 100$ °C) и давлениях ($P > 100$ кПа) с образованием кристаллических материалов из раствора. В этом методе можно использовать давление до 500 МПа и температуру до 1000 °C для ускорения растворения реагентов и последующего зарождения и роста определенных типов материалов, таких как монокристаллы оксидов или углеродные нанотрубки [182]. Если синтез происходит в неводном растворе с

органическими растворителями, его называют сольвотермическим синтезом. Существуют различные формы сольвотермического синтеза в зависимости от типа растворителя, такие как спирты, гликоли (например, этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль) или олеиламин (OAm). Например, сольвотермический метод называется гликотермическим синтезом, когда в качестве растворителей используются такие гликоли, как этиленгликоль или 1,4-бутандиол [183-184], тогда как при использовании спиртов (например, этанола) он называется спиртотермическим синтезом.

В гидротермальных и сольвотермальных системах используется герметичный контейнер (реактор или автоклав) (Рисунок 1.21) или автоклав высокого давления при докритических или сверхкритических условиях растворителя.

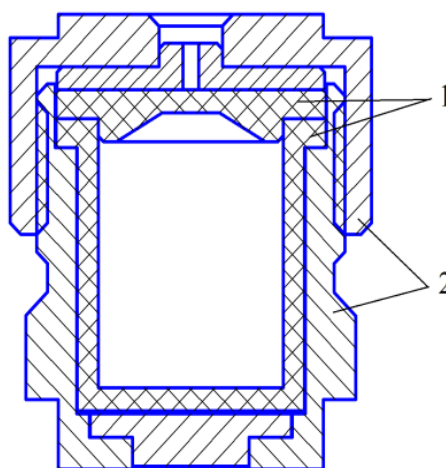


Рисунок 1.21 – Разрез автоклава: 1 – тефлоновый вкладыш; 2 – стальной корпус

Давление, создаваемое в автоклаве, связано с объемом заполнения (обычно максимальный объем заполнения составляет 70% от вместимости автоклава для обеспечения безопасности процесса). В большинстве случаев реакторы представляют собой металлические автоклавы, такие как нержавеющая сталь или высокопрочные сплавы с футеровкой из тефлона. Тефлоновые вставки широко используются в автоклавах до 200 °С и условий синтеза 20 МПа, поскольку они инертны как к кислым, так и к щелочным средам по сравнению со стеклянными и кварцевыми вставками. В случае

использования тефлона на $T > 200$ °С, тефлон может расползаться, что может вызвать нежелательные проблемы. В таких случаях для защиты корпуса автоклава от агрессивных растворителей или ингредиентов используются другие альтернативные материалы, такие как автоклавы из высокопрочного сплава с вкладышами из платины, золота или серебра [185].

1.11 Механизм гидротермального синтеза

Синтез в ходе гидротермального процесса предполагает использование прекурсоров или предшественников. Такие предшественники могут быть золями, гелями или суспензиями. Превращение таких прекурсоров в порошок может происходить либо посредством трансформации *in situ*, либо посредством механизмов растворения-переосаждения. В первом случае характеристики прекурсора могут определять характеристики порошка, тогда как во втором механизме прекурсор полностью растворяется, а затем осаждается в виде порошка. Следовательно, во втором случае характеристики прекурсора не передаются продукту. Следует также отметить, независимо от механизмов, образование порошка может кинетически контролироваться химическими характеристиками прекурсора, такими как скорость высвобождения ионов, образование менее растворимых промежуточных фаз и т.д. Помимо типа и концентрации прекурсора, морфология на кристаллы также влияет рН раствора [183-185].

Окончательные характеристики порошка, особенно размер и морфология, напрямую определяются кинетикой зародышеобразования и роста во время гидротермального синтеза. Согласно классической теории зародышеобразования и роста, по мере увеличения концентрации катионов количество зародышей увеличивается из-за более высокого насыщения и частоты зародышеобразования, и, следовательно, размер частиц уменьшается. Однако, если некоторые из ядер слишком малы, чтобы выжить, они растворяются и повышают уровень насыщения, так что другие относительно более крупные ядра растут за счет этих мелких ядер. Такой процесс роста

называется созреванием по Оствальду. Показано, что для гидротермальных систем существует критическая концентрация катионов (ККК), при которой меняется механизм зародышеобразования и роста. В то время как механизм, описанный созреванием Оствальда, эффективен при концентрациях ниже ККК, классическая теория зародышеобразования и роста эффективна при концентрациях выше ККК (Рисунок 1.22).

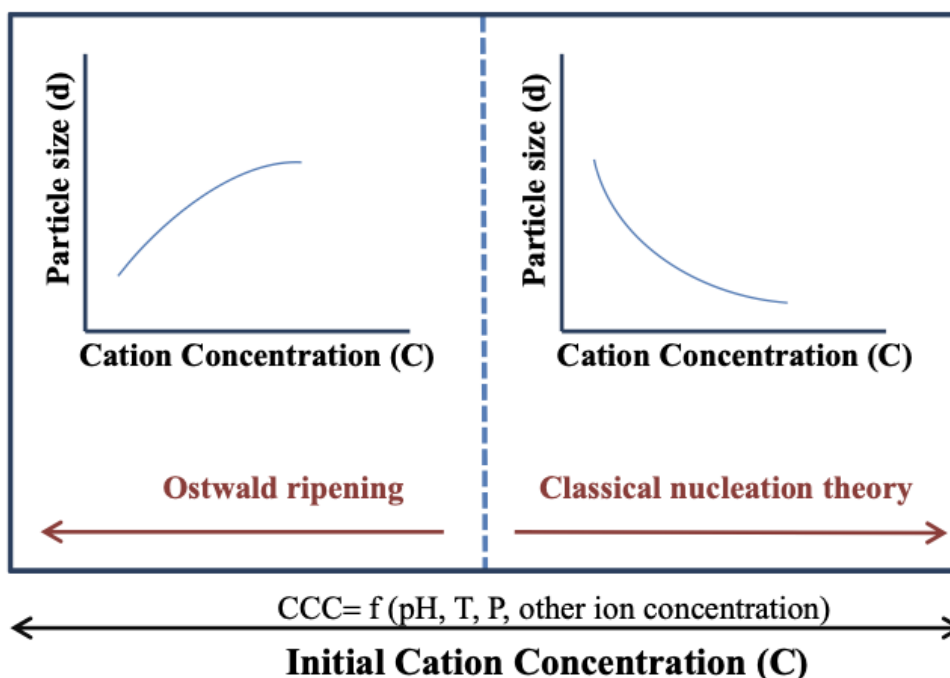


Рисунок 1.22 – Влияние начальной концентрации катионов на механизм роста в гидротермальных системах

ККК является функцией температуры, pH, давления, концентрации других ионов и всех других параметров обработки, которые могут влиять на растворимость компонентов продукта. Адиксари и др. [186] показали, что для гидротермального синтеза SnO_2 ККК составляет 0,1 М.

Процесс роста определяет окончательный размер частиц при гидротермальном синтезе. Скорость роста контролируется либо диффузией, либо межфазной реакцией. Механизм роста можно определить с помощью теории Лифшица, Слёзова и Вагнера, где

$$r^n - r^0 = k t,$$

где r^n – средний размер частиц в момент времени t ; r^0 – средний начальный радиус частицы; k – константа скорости; t – допустимое время роста; n – константа, описывающая механизм. Если $n=2$, рост контролируется межфазной реакцией, тогда как если $n=3$, то механизмом, контролирующим скорость, является диффузия. Поскольку определение механизма позволяет адаптировать параметры обработки для достижения целевых характеристик частиц, такое понимание может также повысить предсказуемость характеристик конечного порошка [182-186].

ГЛАВА 2 СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ

2.1 Особенности структуры иодзамещенных ароматических кислот и их соединений

Типичным представителем алифатических дикарбоновых кислот является малеиновая кислота, а ароматических дикарбоновых кислот – терефталевая и ее иод-производные: 2-иод-, 2,5-дииод- и 2,3,5,6-тетраиодтерефталевая кислоты. Иодароматические кислоты весьма интересны своей способностью образовывать галогенные связи. Терефталевая кислота давно широко применяется для создания металл-органических каркасов (МОК), а 2-иод-, 2,5-дииод- и 2,3,5,6-тетраиодтерефталевые кислоты и малеиновая кислота весьма перспективны для этого. В работе была поставлена задача синтеза и исследования процесса термолиза малеатов ряда металлов и перечисленных терефталевых кислот.

Для сравнения с термическим поведением иодированных дикарбоновых ароматических кислот был синтезирован ряд соединений иодированной монокарбоновой ароматической кислоты: 2,4,6-трииод-3-аминобензойной кислоты, выращены монокристаллы, решена их структура, исследованы процессы термолиза. Неиодированными объектами сравнения служили малеаты пяти металлов, для которых ранее термические свойства не были изучены.

Из многочисленных методов выращивания монокристаллов нами были наиболее часто использованы: метод нагрева и медленного охлаждения раствора (в том числе автоклавный метод), а также метод испарения растворителя.

2.2 Общие методы характеристики соединений

Общие для исследования всех соединений приборы, примененные для оценки их свойств: порошковый рентгеновский дифрактометр, растровый

электронный микроскоп, рентгенофлуоресцентный спектрометр, монокристалльный рентгеновский дифрактометр, синхронный термический анализатор, ИК-спектрометр.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов синтеза и продуктов их дальнейшего термолитического разложения был проведен с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV на излучении CuK_α , Ni-фильтр, при напряжении 40 кВ, токе 30 мА, в диапазоне углов 2θ от 5 до 90° со скоростью 5° в минуту.

Морфологию и состав исходных соединений, промежуточных продуктов и твердых продуктов термолитического разложения исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-7001F, сопряженного с энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром Oxford INCA X-max 80. Отличительной особенностью такого комплекса явилась возможность составления карт распределения элементов по отдельным областям образца, с определением состава каждой области отдельно от других.

Исследование структур монокристаллов было проведено в двух лабораториях с использованием монокристаллических дифрактометров: Rigaku XtaLab Synergy-S с детектором HyPix-6000HE (излучение CuK_α), а также BRUKER D8 Quest (излучение Mo-K_α). Первичная обработка экспериментальных данных и поправка на поглощение выполнены в пакете программ CrysAlisPro (Agilent Technologies). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с применением SMART и SAINT-Plus. Структуры соединений решены с использованием программ Olex2, SHELXS и уточнены в анизотропном приближении для неводородных атомов с помощью программы SHELXL. Положения атомов водорода уточняли с использованием модели «наездника».

Термический анализ малеатов был проведен в среде аргона в корундовом тигле при скорости нагрева 10 K/мин с помощью синхронного термоанализатора Netzsch STA 449C «Jupiter», совмещенного с

квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403C «Aeolos» для анализа газообразных продуктов разложения.

ИК-спектроскопию осуществляли с помощью ИК-Фурье спектрометра Shimadzu UV-2700.

2.3 Синтез и характеристика малеатов Cu, La, Na, Li, Cd

В качестве неиодированных объектов исследования были использованы малеиновая кислота квалификации «чда», а также малеаты, полученные при ее реакции с $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, La_2O_3 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , CdCO_3 (также квалификации «чда») в концентрированном водном растворе малеиновой кислоты в течение суток при 70 °С. Соотношение металла и кислоты было выбрано из расчета образования одного грамма средних солей. Выделившиеся при медленном охлаждении растворов крупные прозрачные кристаллы малеатов были отделены от раствора и непрореагировавших соединений металлов. Их фазовый состав (кроме случаев меди и лантана) был определен по данным РФА (Рисунок 2.1) и соответствовал кислым солям $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{La}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3$ (2), $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{NaC}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{LiC}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5). Остаток избыточных твердых нерастворимых в воде $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, CdCO_3 и La_2O_3 , не успевших вступить в реакцию, объясняет образование именно кислых, а не средних солей. В случае же хорошо растворимых карбонатов щелочных металлов, вероятно, кислые соли оказываются менее растворимыми и поэтому выпадают первыми при охлаждении раствора [187,188].

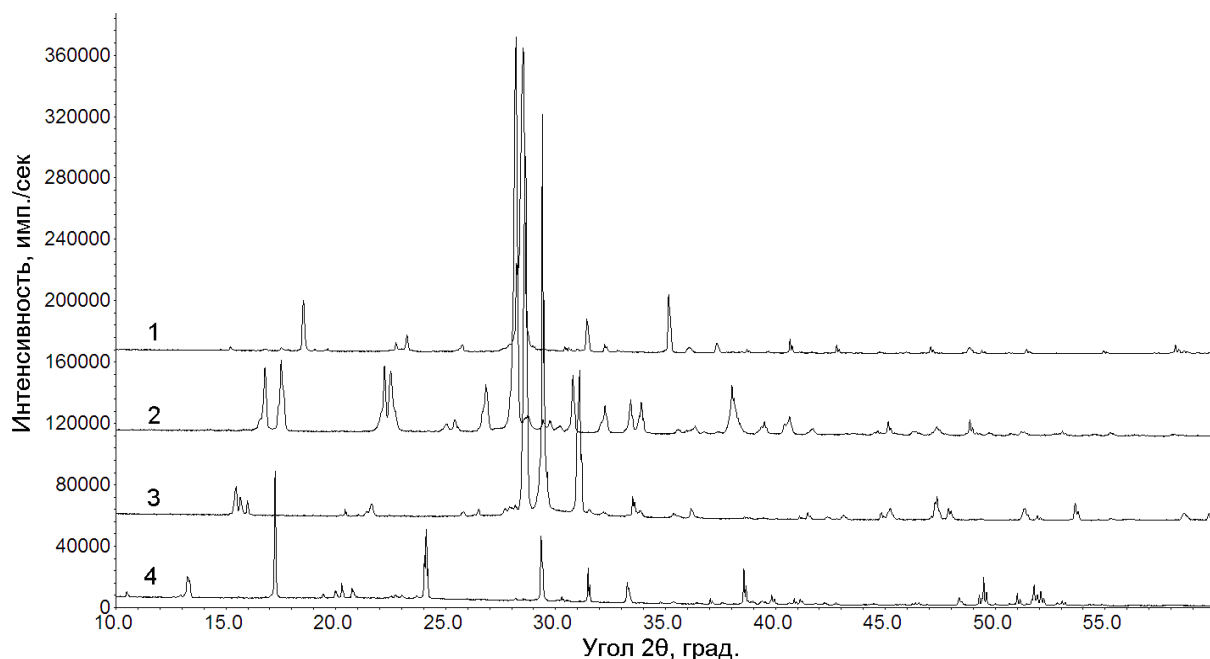


Рисунок 2.1 – Дифрактограммы исходных малеатов:
Na (1), малеиновой кислоты (2), Li (3) и Cd (4)

2.4 Синтез и характеристика триодаминобензоатов азотистых оснований и комплексов никеля

Триодаминобензоаты γ -пиколиния $C_{20}H_{19}I_6N_3O_6$ (6) и 7-метилхинолиния $C_{17}H_{17}I_3N_2O_4$ (8) были приготовлены смешением горячих растворов триодаминобензойной кислоты и соответствующего основания в соотношении 1:1 в растворе вода-ДМФА (70:30). Триодаминобензоат диметиламмония $C_{16}H_{15}I_6N_3O_4$ (7) образовался при длительной выдержке в горячем растворе $H\text{TriIABA}$ -вода-ДМФА из-за гидролиза ДМФА с образованием диметиламина. Кристаллы соединений 6-8 выращены при медленном охлаждении раствора от $100\text{ }^\circ\text{C}$. Кристаллы гидрата триодаминобензойной кислоты $C_7H_4I_3NO_2 \cdot H_2O$ (9) выращены при медленном испарении водного раствора $H\text{TriIABA}$. Процессы термоллиза соединений 8 и 9 исследовали с помощью синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F1 Jupiter в атмосфере аргона. [189,190].

Комплексные соединения никеля с пиридином и γ -пиколином в виде триодаминобензоатов $C_{29}H_{23}I_6N_5NiO_5$ (10) и $C_{32}H_{29}I_6N_5NiO_5$ (11) были

получены смешением горячих растворов нитрата никеля, трииодаминобензоата натрия и соответствующего лиганда в соотношении 1:1:4 в растворе вода-ДМФА (50:50). Кристаллы выращены путем медленного охлаждения раствора от 100 °С. Все шесть структур нами решены впервые по результатам дифракционных измерений. Таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджский банк структурных данных (№2110029 для соединения **6**, №2048320 для соединения **7**, №2045165 для соединения **8**, №2159588 для соединения **9**; №2110029 для соединения **10** и №2099598 для соединения **11** deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Кристаллографические параметры структуры и данные дифракционного эксперимента приведены в Таблицах 2.1-2.6.

Во всех четырех структурах решающую роль играют ионные и водородные связи. В соединениях 6-8 происходит перенос протона от карбоксильной группы на неподеленную электронную пару азота органического основания с образованием ионной соли (Рисунки 2.2-2.4). Перенос протона происходит благодаря значительной разнице в константах диссоциации оснований и кислоты. pK_a сопряженной кислоты для γ -пиколина и диметиламина равны соответственно 6.05 и 10.64. Для 7-метилхинолина эта величина неизвестна, но может быть равна 5.0-6.0, поскольку для хинолина она равна 4.94. По собственным измерениям pK_a трииодаминобензойной кислоты равна 3.3, что существенно отличается от бензойной и м-аминобензойной кислоты (4.21 и 4.74 соответственно) благодаря электроноакцепторным свойствам атомов галогена и их индукционному влиянию на карбоксильную группу [189,190].

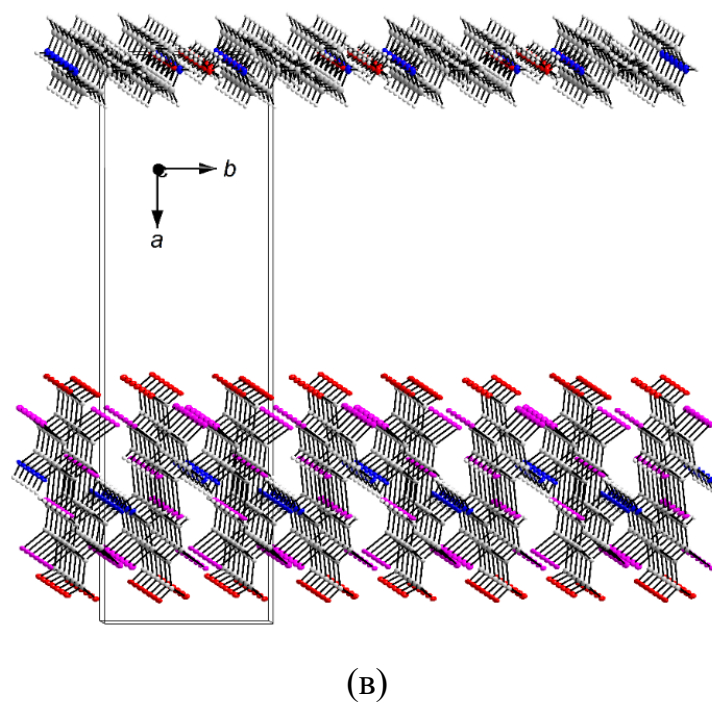
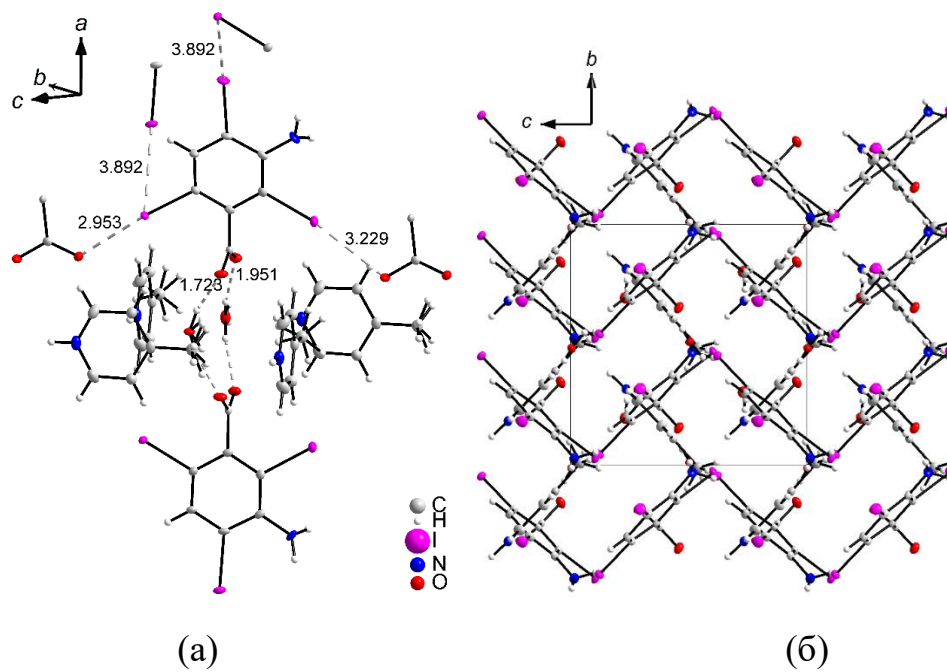


Рисунок 2.2 – Структура соединения 6. Разорванные линии обозначают водородные связи и кратчайшие контакты $I \cdots I$ и $I \cdots O$. На рисунках часть атомов соседних молекул опущена для ясности

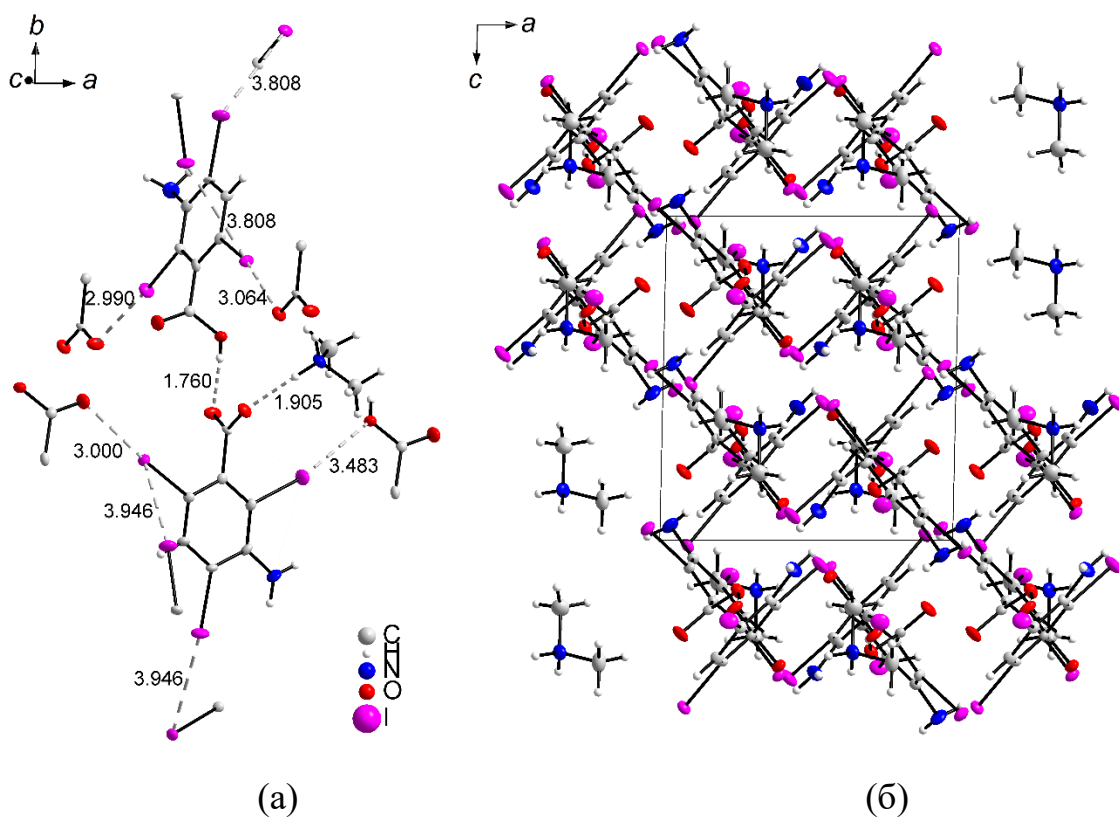
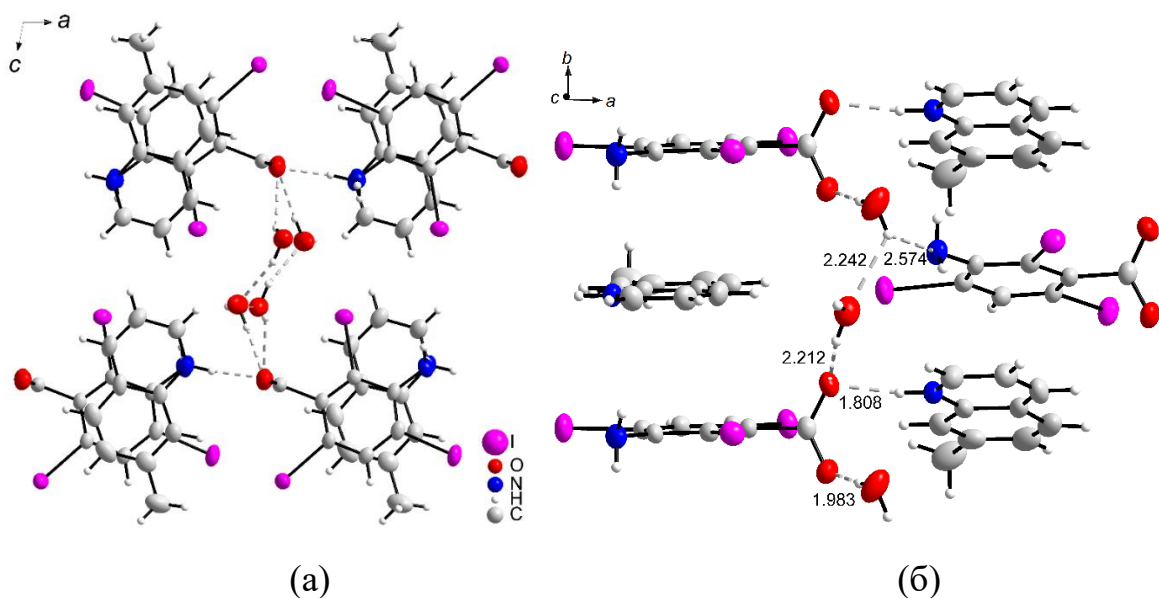
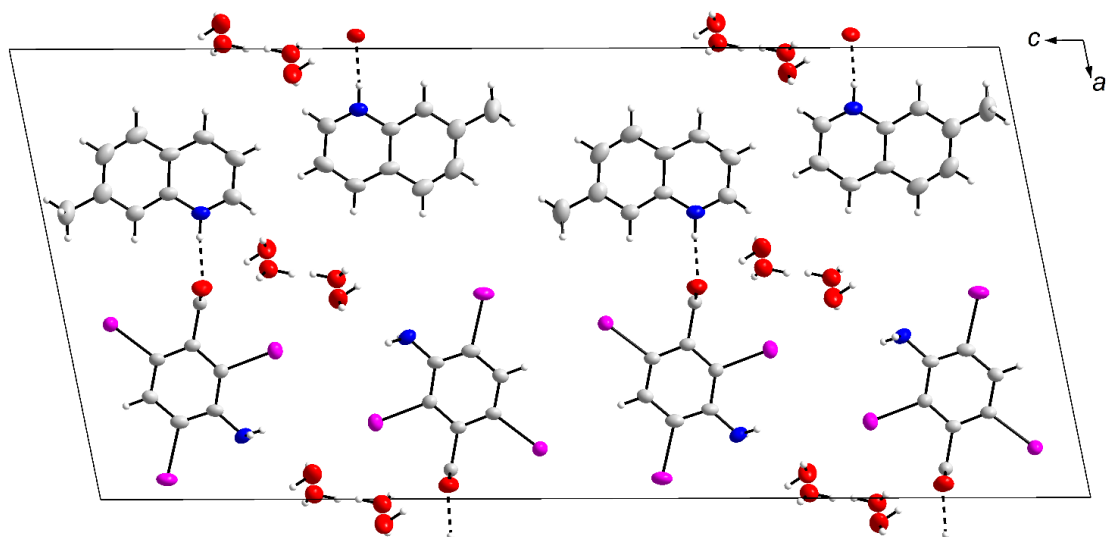


Рисунок 2.3 – Структура соединения **7**. Разорванные линии обозначают водородные связи и кратчайшие контакты I···I и I···O. На рисунке *a* часть атомов соседних молекул опущена для ясности





(в)

Рисунок 2.4 – Структура соединения **8**. Разорванные линии обозначают водородные связи

Строение солей **6-8** типично для ионных структур, в них отрицательно заряженные атомы кислорода карбоксильных групп анионов ориентированы в направлении атомов азота, несущих положительный заряд в органическом катионе. Соединения **6** и **7** относятся к кислым солям, в них содержатся два эквивалента кислоты на один эквивалент основания. Две молекулы кислоты в них связаны друг с другом с помощью водородных связей, образованных непосредственно между двумя карбоксильными группами в случае соединения **6** или опосредованно через две молекулы воды в случае соединения **7** (Рисунок 2.2–2.6). Расстояния $O \cdots O$ между атомами, образующими в **6** водородную связь, составляют 2.58 и 2.79 Å.

Следующими по прочности после ионных и водородных связей в обсуждаемых структурах являются галогенные связи. В соединении **6** кратчайшие расстояния между атомами иода составляют 3.89 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ароматического иода, а углы между атомами, образующими галогенную связь, близки к идеальным $90^\circ/180^\circ$ ($76^\circ/145^\circ$). Кроме этого, в соединении **6** два атома иода участвуют в образовании галогенных связей длиной 2.96 и 3.23 Å с участием атомов кислорода карбонильных групп соседних молекул (Рисунок 2.2). Таким

образом, в соединении **6** все три атома иода участвуют в образовании галогенных связей, а именно двух $I \cdots I$ и двух $I \cdots O$. Плоскости молекул γ -пиколина и трииодаминобензойной кислоты ориентированы перпендикулярно друг другу и параллельно оси *a* так, что формируют почти квадратную сетку (Рисунок 2.2). Вместе с тем, стопочного мотива не образуется. Структура соединения **6** ламеллярная, подобно многим солям карбоновых кислот она имеет слои анионов типа «хвост к хвосту, голова к голове», при этом карбоксильные группы, молекулы воды и пиколина образуют полярный слой, а трииодаминофенильные группы – неполярный слой. На рисунке 2.2в представлен слой из анионов и слой из катионов и молекул воды, пространство между слоями очищено для ясности. [189,190].

В соединении **7** реализуется аналогичный с **6** ламеллярный мотив. В нем также присутствуют галогенные связи: четыре $I \cdots I$ и четыре $I \cdots O$ на две молекулы кислоты (Рисунок 2.3). Длина связей иод-иод составляет 3.81 и 3.95 Å при углах соответственно 80°/150° и 81°/147°. Расстояния иод-кислород равны 2.99, 3.00 и 3.48 Å. Расстояние $O \cdots O$ и $O \cdots N$ между атомами, образующими в соединении **7** водородную связь, составляет 2.52 и 2.80 Å соответственно, близко к таковым в соединении **6**.

В структурный мотив соединения **8** большой вклад вносит плоская форма катиона и аниона, образующих смешанные стопки. Учитывая большой радиус атомов иода, латеральные размеры трииодаминобензойной кислоты близки к размеру 7-метилхинолина (Рисунок 2.4а). Кроме того, электронная плотность на π -системе кислоты понижена благодаря электроноакцепторным свойствам трех атомов иода и карбоксильной группы, а на 7-метилхинолине – повышена благодаря донорным свойствам метильной группы. Это дает дополнительный энергетический выигрыш при альтернативной упаковке в общей стопке молекул кислоты и 7-метилхинолина за счет усиления π - π взаимодействия между ними (Рисунок 2.4).

Стопочная упаковка в соединении **8** приводит к меньшей свободе в ориентации молекул кислоты (Рисунок 2.4). Как результат в **8** отсутствуют

галогенные связи. Стопки несколько развернуты относительно друг друга (Рисунок 2.4б). Расстояние между плоскостями молекул в стопке составляет 3.55 Å, что близко к межплоскостному расстоянию в графите, с учетом большого размера атомов иода. Водородные связи с участием молекул 7-метилхинолина, воды и карбоксильных групп дополнительно объединяют стопки между собой. Расстояния O···O и O···N между атомами, образующими в соединении 8 водородную связь, составляют соответственно 2.83, 2.86, 2.88 и 2.66, 2.98 Å. Последняя величина относится к расстоянию между аминогруппой кислоты и молекулой воды.

В соединении 9, так же как в соединениях 6 и 7, доминирующую роль в упаковке молекул играют водородные связи с участием молекул воды (Рисунок 2.5). В соединении 9, так же как в соединении 8, водородные связи с участием молекул воды соединяют две смежные стопки молекул в одну общую колонну (Рисунок 2.5б). При этом между соседними карбоксильными группами помещается одна молекула воды, образуя бесконечные зигзагообразные цепочки. В дополнение к двум водородным, на каждую молекулу кислоты приходится семь галогенных связей: шесть I···I и одна I···O (с участием кислорода молекулы воды) (Рисунок 2.5). Длина связей иод-иод составляет 3.97, 4.1 и 4.11 Å при углах соответственно 98°/151°, 80°/152° и 77°/147°. Еще один короткий контакт I···I 4.107 Å не является галогенной связью, поскольку углы между связями равны 131°/131°. Длина галогенной связи иод-кислород равна 3.07 Å. Расстояния O···O между атомами, образующими в соединении 9 водородную связь, составляет 2.56 и 2.80 Å, близко к таковым в 6 и 7. В целом соединения 6, 7 и 9 имеют много общих особенностей, в том числе в обилии галогенных связей. Можно отметить, что увеличение числа галогенных связей в соединении 9 по сравнению с 6 и 7, ожидаемо приводит к увеличению их длины. [189,190].

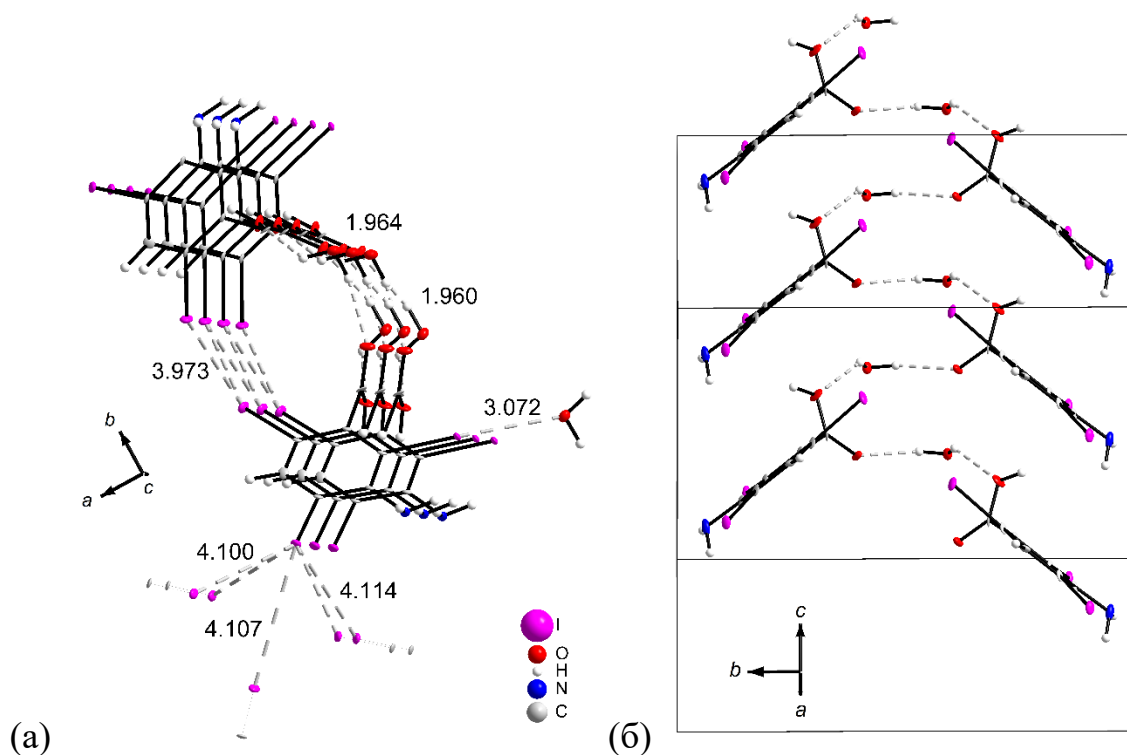


Рисунок 2.5 – Структура трииодаминобензойной кислоты (**9**)

Для соединения **8** было получено достаточное количество чистой фазы для исследования его ИК-спектра и термических свойств. ИК-спектр соединения **8** подтверждает его структуру, демонстрируя в целом суперпозицию спектров компонентов (Рисунок 2.6). Так, в соединения **8** присутствует плечо около 3496 см^{-1} , соответствующее валентным колебаниям молекул кристаллизационной воды, наблюдаемым в моногидрате трииодаминобензойной кислоты **9** как широкая полоса при 3485 см^{-1} . Полосу около 3426 см^{-1} в соединении **8** можно сопоставить полосе при 3422 см^{-1} в трииодаминобензойной кислоте, относящуюся к протонам карбоксильных групп. Полоса при 3329 см^{-1} в трииодаминобензойной кислоте после образования соединения **8** разделяется на две: 3329 и 3291 см^{-1} , что можно отнести к колебаниям протонов аминогруппы. Валентные колебания ароматических протонов находятся в диапазоне $3076\text{--}2911\text{ см}^{-1}$. В соединении **9** это единственная полоса при 3057 см^{-1} , в 7-метилхинолине – ряд полос при 3046 , 3015 , 2982 , 2945 и 2915 см^{-1} . В соединении **8** все эти полосы выявляются как более слабые при 3076 , 3053 , 3023 и 2911 см^{-1} .

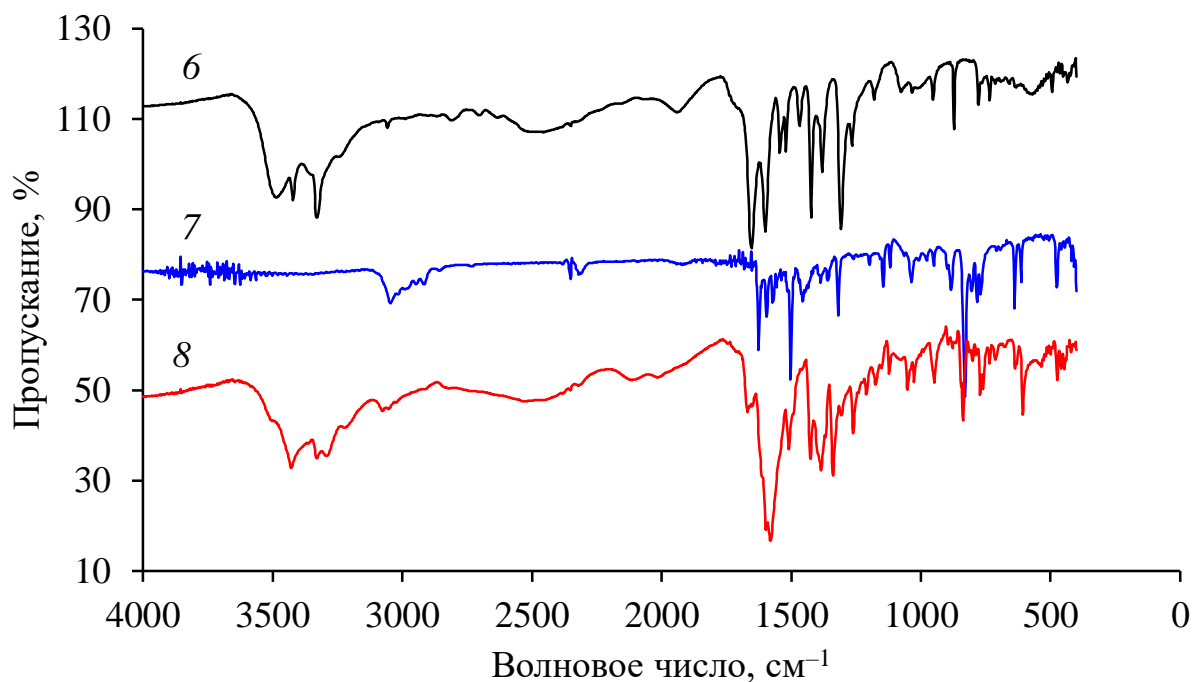


Рисунок 2.6 – ИК-спектры трииодаминобензойной кислоты (**6**), 7-метилхинолина (**7**) и трииодаминобензоата 7-метилхинолина (**8**)

В обоих соединениях $C_{29}H_{23}I_6N_5NiO_5$ (**10**) и $C_{32}H_{29}I_6N_5NiO_5$ (**11**) основным фактором, определяющим особенности структуры, является образование октаэдрического координационного окружения вокруг катиона никеля (Рисунок 2.7). Две противоположные вершины октаэдра занимают атомы кислорода карбоксильных групп двух анионов. Четыре экваториальные вершины занимают одна молекула воды и три молекулы пиридина или пиколина. Во многих чертах подобное строение демонстрируют и комплексные диiodсалицилаты цинка с пиридинами.

Несмотря на одинаковую пространственную группу, близкие параметры ячеек, сходные формы координации катиона и гомологичные лиганды, соединения **10** и **11** нельзя считать изоструктурными (Рисунок 2.7). Если в соединении **10** два аниона, координирующие один катион никеля, развернуты относительно друг друга так, что аминогруппы направлены в одну сторону, то в соединении **11** аминогруппы направлены в противоположные стороны. Более прямолинейная форма комплексной молекулы в соединении **10** может

быть выражена расстоянием между терминальными атомами иода: в соединении **10** это расстояние равно 18,13, а в **2** – 17,90 Å.

В соединении **10** кратчайшие расстояния между атомами иода составляют 4,01-4,10 Å, что больше сумме ван-дер-Ваальсовых радиусов ароматического иода, причем ковалентные связи этих атомов находятся по отношению к контактам иод-иод под такими углами, которые не позволяют отнести данные контакты к галогенной связи ($100^\circ/159^\circ$, $78^\circ/121^\circ$ и $159^\circ/159^\circ$). В отличие от него, в соединении **11** есть две гораздо более короткие связи иод-иод (3,77-3,80 Å), хотя их углы также далеки от идеальных $90^\circ/180^\circ$ ($119^\circ/166^\circ$ и $120^\circ/161^\circ$). В целом, имеется больше оснований отнести контакты иод-иод в соединении **11** к галогенным связям. Тем не менее, в **10** один атом иода участвует в образовании галогенной связи длиной 3,16 Å с участием атома кислорода карбоксильной группы соседней молекулы. В соединении **11** подобных связей иод-кислород нет.

В целом, наличие множества атомов иода с большими сигма-дырками в рассматриваемых соединениях не привело к образованию правильно ориентированных друг по отношению к другу галоген-галогенных связей. Основной причиной, по-видимому, является то, что на упаковку анионов трииодаминобензойной кислоты прежде всего оказывает влияние образование сильных ионных связей с катионом никеля, на втором месте – формирование сравнительно менее прочных связей никеля с лигандами, и лишь в последнюю очередь на общую структуру оказывают влияние еще более слабые нековалентные взаимодействия с участием иода [189,190].

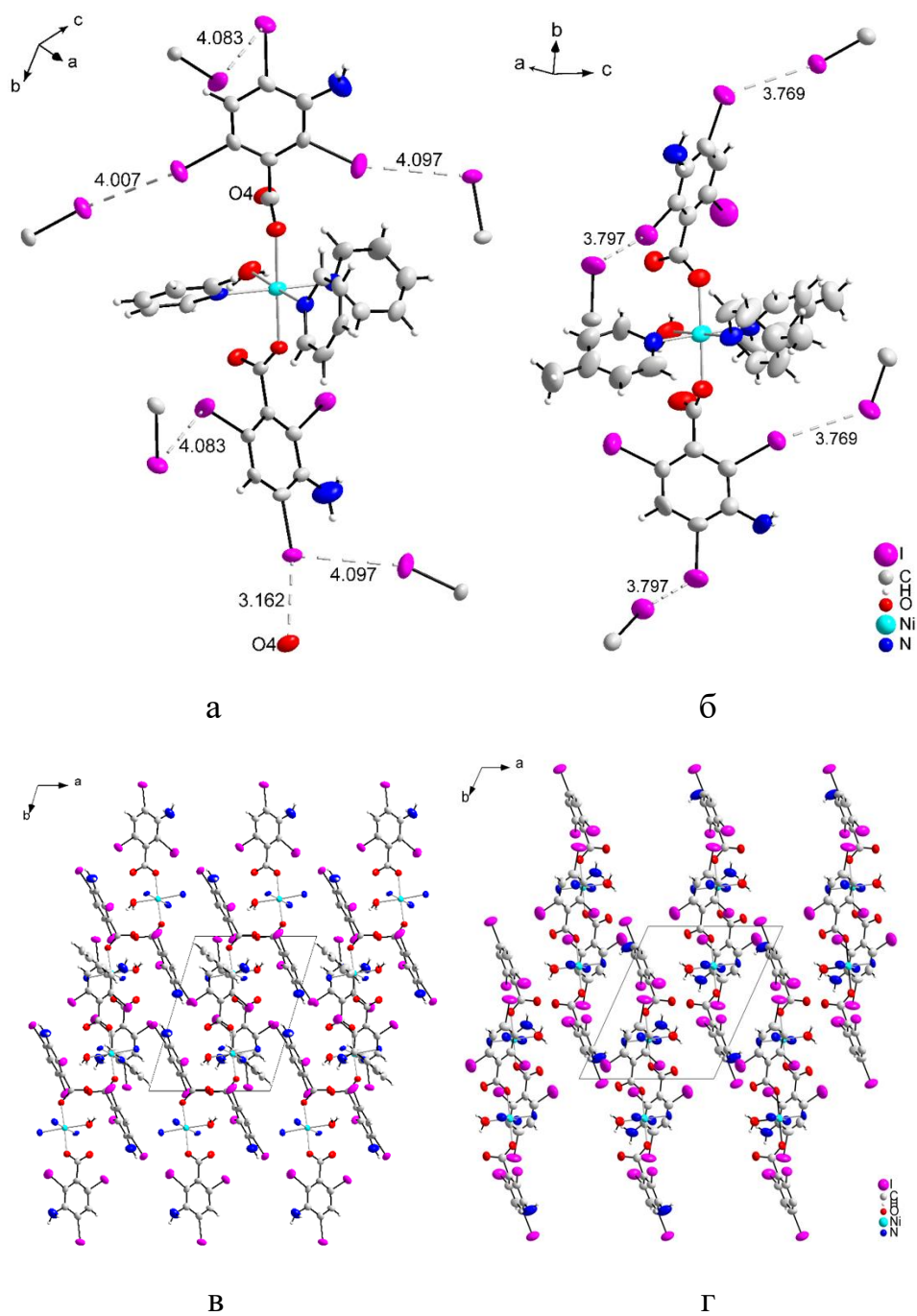


Рисунок 2.7 – Структура соединений **10** (а, в) и **11** (б, г). Разорванные линии обозначают кратчайшие контакты $I \cdots I$ и $I \cdots O$. На рисунках а и б часть атомов соседних молекул опущена для ясности

Таблица 2.1 – Данные решения структуры **6**

Молекулярная формула	$C_7H_4I_3NO_2$, $C_7H_3I_3NO_2^-$, $C_6H_8N^+$, $2(H_2O)$
Брутто-формула	$C_{20}H_{19}I_6N_3O_6$
Молекулярная масса	1157.78
Температура, К	100.0(1)
Сингония	ромбическая
Пр. гр.	$Cmc2_1$
$a, b, c, \text{Å}$	32.0782(10), 9.5284(3), 9.3745(3)
$\alpha = \beta = \gamma$, град	90
Объем ячейки $V, \text{Å}^3$	2865.35(16)
Z	4
$\rho_{\text{расч.}}$, г/см ³	2.684
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	6.544
$F(000)$	2104.0
Размер кристалла, мм	0.16 × 0.12 × 0.05
Излучение	MoK $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71073$)
Диапазон углов 2θ , град	6.228–59.428
Диапазоны индексов	$-41 \leq h \leq 41$. $-12 \leq k \leq 12$. $-11 \leq l \leq 12$
Измерено отражений	16174
Независимые рефлексy	3591 [$R_{\text{int}} = 0.0249$. $R_{\text{sigma}} = 0.0208$]
Наблюдаемых отражений [$I > 2\sigma(I)$]	3499
Данные / ограничения / параметры	3591/2/178
F^2	1.058
Фактор сходимости R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0152$. $wR_2 = 0.0333$
Фактор сходимости R [все данные]	$R_1 = 0.0162$. $wR_2 = 0.0337$
Остаточная электронная плотность, э·Å ⁻³	0.43/-0.52

Таблица 2.2 – Данные решения структуры 7

Молекулярная формула	$C_7H_4I_3NO_2$, $C_7H_3I_3NO_2^-$, $C_2H_8N^+$
Брутто-формула	$C_{16}H_{15}I_6N_3O_4$
Молекулярная масса	1074.71
Температура, К	293(2)
Сингония	моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$
$a, b, c, \text{Å}$	8.990(5), 28.541(11), 9.945(5)
$\alpha = \gamma$, град	90
β , град	91.23(2)
Объем ячейки $V, \text{Å}^3$	2551(2)
Z	4
$\rho_{\text{расч.}}$, г/см ³	2.798
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	7.333
$F(000)$	1928.0
Размер кристалла, мм	0.45 × 0.2 × 0.15
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Диапазон углов 2θ , град	5.7–57.52
Диапазоны индексов	$-11 \leq h \leq 11$. $-38 \leq k \leq 38$. $-12 \leq l \leq 13$
Измерено отражений	43818
Независимые рефлексy	5937 [$R_{\text{int}} = 0.0570$. $R_{\text{sigma}} = 0.0344$]
Данные / ограничения / параметры	5937/0/266
F^2	1.226
Фактор сходимости $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_I = 0.0614$. $wR_2 = 0.1634$
Фактор сходимости R [все данные]	$R_I = 0.0719$. $wR_2 = 0.1683$
Остаточная электронная плотность, э·Å ⁻³	1.21/-2.05

Таблица 2.3 – Данные решения структуры 8

Молекулярная формула	$C_7H_3I_3NO_2^-$, $C_{10}H_{10}N^+$, $2(H_2O)$
Брутто-формула	$C_{17}H_{17}I_3N_2O_4$
Молекулярная масса	694.03
Температура, К	293(2)
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	$I2/a$
$a, b, c, \text{Å}$	36.02(2), 7.254(5), 16.468(9)
$\alpha = \gamma$, град	90
β , град	105.29(2)
Объем ячейки $V, \text{Å}^3$	4150(4)
Z	8
$\rho_{\text{расч.}}$, г/см ³	2.222
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	4.543
$F(000)$	2592.0
Размер кристалла, мм	0.48 × 0.14 × 0.04
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Диапазон углов 2θ , град	5.74–58.5
Диапазоны индексов	$-48 \leq h \leq 49$, $-9 \leq k \leq 9$, $-22 \leq l \leq 21$
Измерено отражений	44771
Независимые рефлексy	5593 [$R_{\text{int}} = 0.1228$, $R_{\text{sigma}} = 0.0687$]
Данные / ограничения / параметры	5593/0/244
F^2	1.101
Фактор сходимости $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_I = 0.0711$, $wR_2 = 0.1812$
Фактор сходимости R [все данные]	$R_I = 0.1110$, $wR_2 = 0.2028$
Остаточная электронная плотность, э·Å ⁻³	2.35/-1.77

Таблица 2.4 – Данные решения структуры 9

Молекулярная формула	$C_7H_4I_3NO_2, H_2O$
Брутто-формула	$C_7H_6I_3NO_3$
Молекулярная масса	532.83
Температура, К	99.9(5)
Сингония	ромбическая
Пространственная группа	<i>Iba2</i>
$a, b, c, \text{Å}$	30.2146(4), 13.9830(2), 5.80740(10)
$\alpha = \beta = \gamma, \text{град}$	90
Объем ячейки $V, \text{Å}^3$	2453.57(6)
Z	8
$\rho_{\text{расч.}}, \text{г/см}^3$	2.885
Коэффициент поглощения $\mu, \text{мм}^{-1}$	59.935
$F(000)$	1904.0
Размер кристалла, мм	$0.16 \times 0.05 \times 0.04$
Излучение	$\text{CuK}\alpha (\lambda = 1.54184)$
Диапазон углов $2\theta, \text{град}$	5.85–139.728
Диапазоны индексов	$-36 \leq h \leq 36, -16 \leq k \leq 17, -7 \leq l \leq 6$
Измерено отражений	13276
Независимые рефлексy	2288 [$R_{\text{int}} = 0.0699, R_{\text{sigma}} = 0.0421$]
Данные / ограничения / параметры	2288/1/108
$\text{Goof} (F^2)$	1.044
Фактор сходимости $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0488, wR_2 = 0.1235$
Фактор сходимости R [все данные]	$R_1 = 0.0491, wR_2 = 0.1240$
Остаточная электронная плотность, $\text{э}\cdot\text{Å}^{-3}$	2.13/-1.47

Таблица 2.5 – Данные решения структуры **10**

Эмпирическая формула	$C_{29}H_{23}I_6N_5NiO_5$
Молекулярная масса	1341,63
Температура, К	99,9(3)
Сингония	триклинная
Пространственная группа	P-1
a, Å	9,8216(3)
b, Å	13,4428(3)
c, Å	16,1735(4)
α , °	109,664(2)
β , °	104,786(3)
γ , °	100,156(2)
Объем ячейки V, Å ³	1861,90(9)
Z	2
Плотность $\rho_{расч.}$, г/см ³	2,393
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	40,171
F (000)	1236,0
Размер кристалла, мм	0,06 × 0,05 × 0,04
Излучение	CuK α ($\lambda = 1,54184$)
Диапазон углов 2 Θ , °	6,17 to 136,356
Диапазоны индексов	$-11 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 15, -17 \leq l \leq 19$
Общее кол-во рефлексов	16768
Независимые рефлексы	6749 [R _{int} = 0,0393, R _{sigma} = 0,0433]
Данные / ограничения / параметры	6749/0/417
Goof (F2)	1,067
Фактор сходимости R [$I \geq 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0723, wR2 = 0,1740
Фактор сходимости R [все данные]	R1 = 0,0769, wR2 = 0,1774
Остаточная электронная плотность, e ⁻ ·Å ⁻³	5,36/-3,29

Таблица 2.6 – Данные решения структуры **11**

Эмпирическая формула	$C_{32}H_{29}I_6N_5NiO_5$
Молекулярная масса	1383,71
Температура, К	293,15
Сингония	триклинная
Пространственная группа	P-1
a, Å	11,39(3)
b, Å	12,75(2)
c, Å	17,38(3)
α , °	94,06(6)
β , °	108,16(12)
γ , °	113,04(9)
Объем ячейки V, Å ³	2153(8)
Z	2
Плотность $\rho_{расч.}$, г/см ³	2,135
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	4,794
F (000)	1284,0
Размер кристалла, мм	0,6 × 0,5 × 0,39
Излучение	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
Диапазон углов 2Θ , °	4,144 to 56,998
Диапазоны индексов	$-15 \leq h \leq 15, -17 \leq k \leq 17, -23 \leq l \leq 23$
Общее кол-во рефлексов	61070
Независимые рефлекссы	10447 [R _{int} = 0,1236, R _{sigma} = 0,0748]
Данные / ограничения / параметры	10447/14/451
Goof (F2)	1,690
Фактор сходимости R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,1509, wR2 = 0,4562
Фактор сходимости R [все данные]	R1 = 0,2114, wR2 = 0,4911

Остаточная электро нная плотность, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	2,53/-1,64
---	------------

2.5 Синтез и характеристика 2-иодтерефталевой, 2,5-дииодтерефталевой и тетраиодтерефталевой кислот

Терефталевая кислота (**12**) была приобретена у компании Вектон. 2-Иодтерефталевая кислота (**13**) была получена из 2-аминотерефталевой кислоты через стадию диазотирования и предоставлена нам в готовом виде коллегами из Новосибирска. 2,5-Дииодтерефталевая (**14**) и тетраиодтерефталевая (**15**) кислота были получены путем иодирования параксилола и дальнейшего окисления полученных дииод- и тетраиодпараксилола. [191].

Для выращивания монокристалла тетраиодтерефталевой кислоты была использована смесь вода-диоксан. При растворении при 100 °С и последующем охлаждении насыщенного раствора были получены бесцветные монокристаллы дигидрата тетраиодтерефталевой кислоты (**16**). Кристаллографические параметры структуры и данные дифракционного эксперимента приведены в Таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Данные решения структуры дигидрата тетраиодтерефталевой кислоты (**16**)

Эмпирическая формула	$C_8H_6I_4O_6$
Молекулярная масса	705.73
Температура, К	100.1(9)
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$
a, Å	5.78160(10)
b, Å	15.0976(2)
c, Å	17.3437(3)

α , °	90
β , °	94.602(2)
γ , °	90
Объем ячейки V , Å ³	1509.02(4)
Z	4
Плотность $\rho_{\text{расч.}}$, г/см ³	3.106
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	65.035
$F(000)$	1256.0
Размер кристалла, мм	0.14 × 0.04 × 0.02
Излучение	Cu K α ($\lambda = 1.54184$)
Диапазон углов 2Θ , °	7.774 to 139.986
Диапазоны индексов	$-6 \leq h \leq 7, -18 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 18$
Общее кол-во рефлексов	12523
Независимые рефлекссы	2849 [$R_{\text{int}} = 0.0898, R_{\text{sigma}} = 0.0460$]
Данные / ограничения / параметры	2849/0/153
Goof (F2)	1.105
Фактор сходимости $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0600, wR_2 = 0.1727$
Фактор сходимости R [все данные]	$R_1 = 0.0625, wR_2 = 0.1755$
Остаточная электронная плотность, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	4.01/-2.35

Структура дигидрата тетраидтеревталево́й кислоты отличается стопочной упаковкой плоских молекул, а также наличием водородных и галогенных связей (Рисунок 2.8). Каждый атом иода образует по одной галогенной связи $I \cdots I$ длиной 2,643-2,697 Å, объединяя четыре молекулы кислоты в кольцо (Рисунок 2.8а). Эти кольца образуют двумерные гофрированные слои. Кроме того, один из четырех атомов иода участвует в образовании галогенной связи $I \cdots O$ длиной 3,545 Å (Рисунок 2.8б). Наконец, все атомы кислорода карбоксильных групп и воды объединены сеткой

водородных связей (Рисунок 2.8б, в). Такая связанная система молекул должна была бы способствовать к наибольшей среди рассматриваемых терефталевых кислот температуре плавления [191].

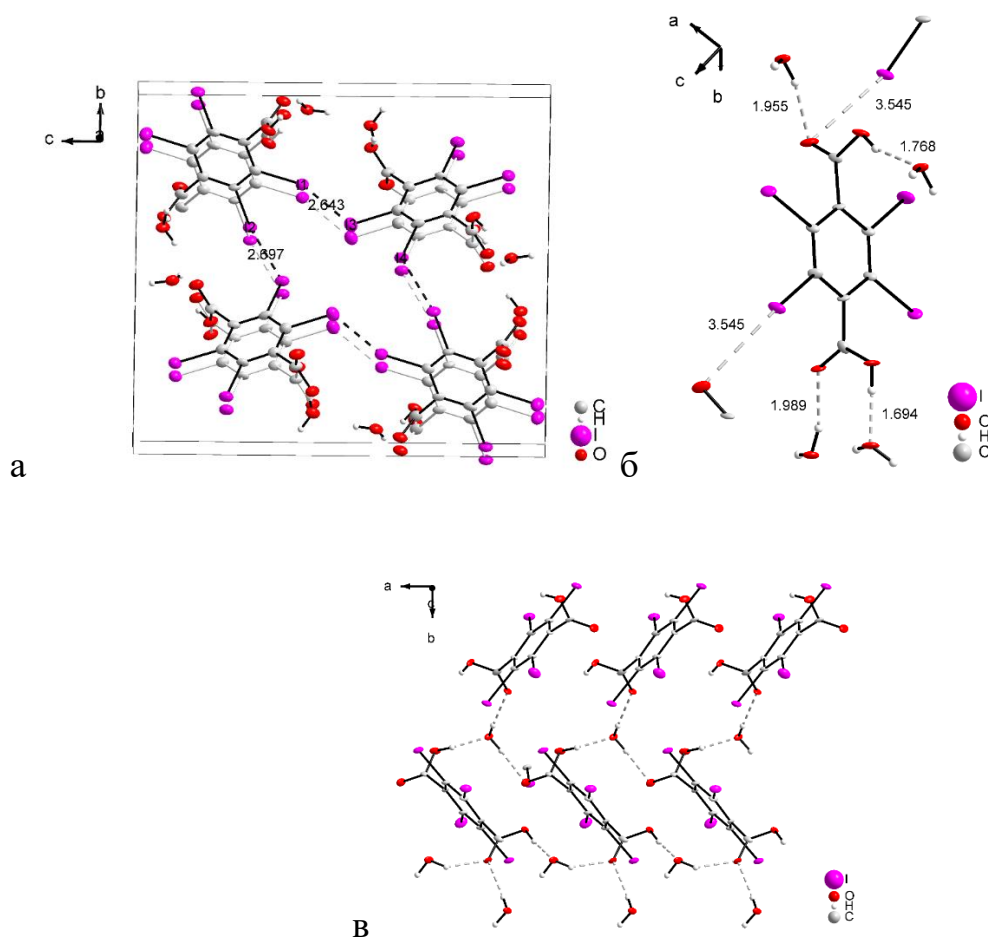


Рисунок 2.8 – Структура тетраиодтерефталевой кислоты

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. Впервые решены структуры пяти трииодаминобензоатов, а также моногидрата трииодаминобензойной кислоты и дигидрата тетраиодтерефталевой кислоты.

2. Структура дигидрата тетраиодтерефталевой кислоты отличается стопочной упаковкой плоских молекул, а также наличием водородных связей и для каждого атома иода – галогенных связей I...I длиной 2,643-2,697 Å.

3. Наличие в трииодаминобензоатах никеля, трииодаминобензоатах азотистых оснований и трииодаминобензойной кислоте множества атомов иода не привело к образованию значительного количества правильно

ориентированных друг по отношению к другу и коротких галоген-галогенных связей. Основной причиной, по-видимому, является то, что на упаковку анионов трииодаминобензойной кислоты прежде всего оказывает влияние образование сильных ионных связей с катионом, на втором месте – формирование сравнительно менее прочных водородных связей, и лишь в последнюю очередь на общую структуру оказывают влияние еще более слабые нековалентные взаимодействия с участием иода.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Термолиз малеатов Na, Li, Cu, Cd, La

Начать анализ механизма термолиза удобно с анализа структуры и морфологии твердых продуктов, остающихся после охлаждения от высоких температур. По данным РФА (Рисунок 3.1) конечными продуктами термического разложения малеата меди (1) при нагревании являются Cu_2O , CuO и Cu в соотношении 75:20:5 по массе, малеата лантана (2) – $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ с некоторым количеством углерода.

Образование CdCO_3 и CdO как продукта разложения не подтвердилось рентгенофазовым анализом (Рисунок 3.2) из-за разложения карбоната до оксида и последующего восстановления оксида до металла, испарившегося из образца при нагревании до 700 °С. Образование Na_2CO_3 , Li_2CO_3 (Рисунок 3.2) как основных твердых продуктов разложения подтверждается рентгенофазовым анализом.

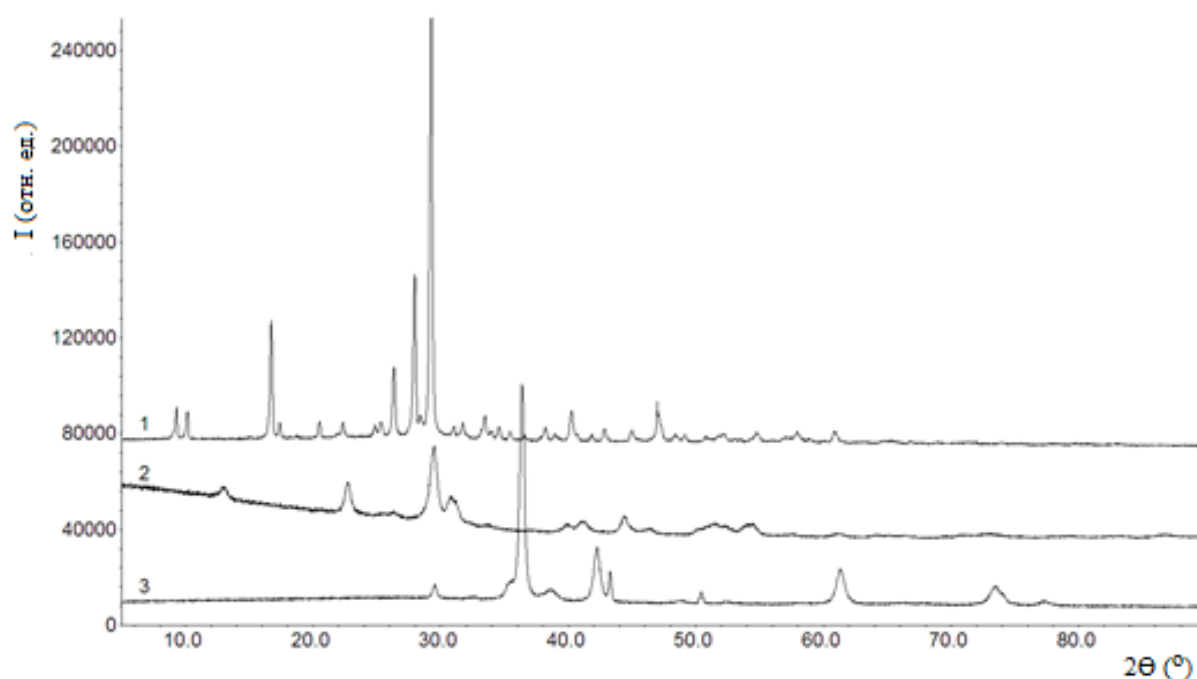


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы: 1 – малеата La (2) и твердых продуктов термолиза малеатов: 2 – La (2) и 3 – Cu (1)

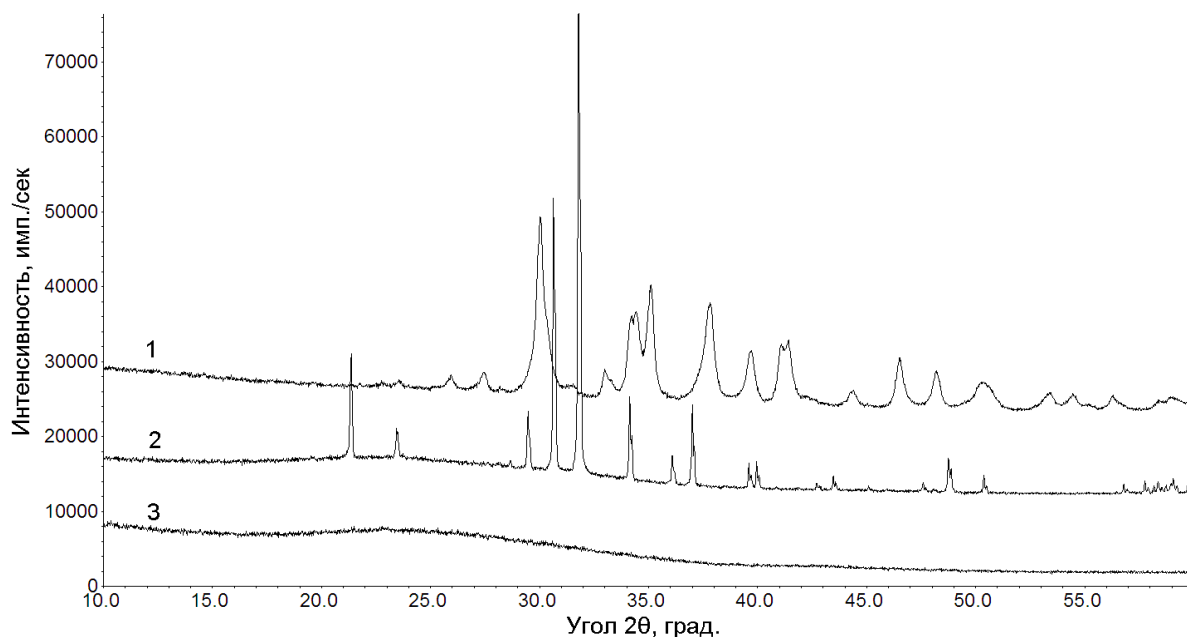


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы твердых продуктов термолитиза малеатов: 1 - Na (4), 2 - Li (5) и 3 - Cd (3)

Согласно данным электронной микроскопии, продуктом термолитиза является композит, представляющий собой частицы Cu_2O , CuO и Cu (Рисунок 3.3а,б), связанные небольшим количеством углерода. Диаметр сравнительно крупных сферических частиц, составляющих основную массу образца, что позволяет отнести их к Cu_2O , равен 500 нм. Размер частиц, составляющих рыхлую массу между сферами, не превышает 50 нм. Поскольку эти наиболее мелкие частицы имели возможность для более полного восстановления, можно предположить, что это металлическая медь. CuO , вероятно, присутствует внутри крупных сфер Cu_2O .

Согласно данным исследования с помощью растрового электронного микроскопа и рентгенофлуоресцентного анализатора, продуктом термолитиза является композит, представляющий собой равномерно распределенные в углеродной матрице микросферы (2000–5000 нм) $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$, сложенные из игольчатых кристаллов толщиной около 100 нм. (Рисунок 3.3в, г).

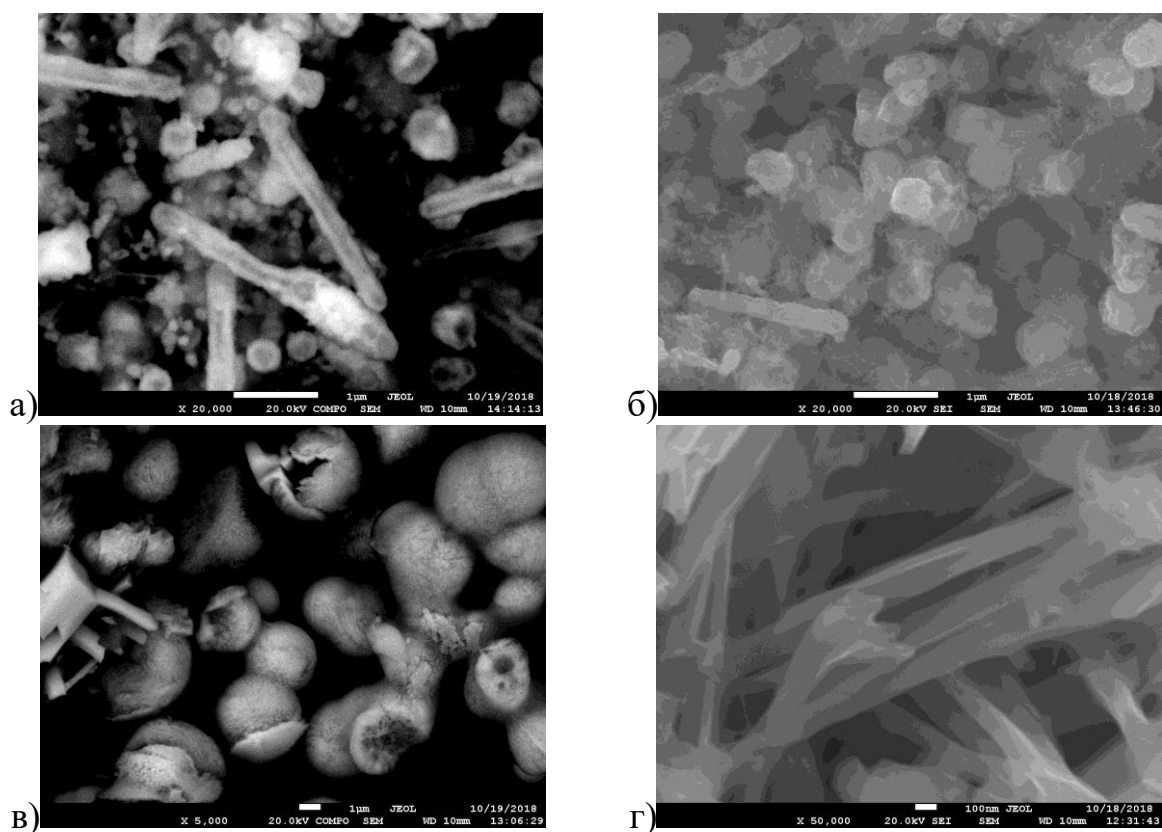


Рисунок 3.3 – Морфология твердых продуктов термоллиза малеатов Cu (а,б), La (в,г)

Согласно данным исследования с помощью растрового электронного микроскопа и рентгенофлуоресцентного анализатора, продуктом термоллиза является углерод, унаследовавший форму кристаллов малеата кадмия (Рисунок 3.4а). Размер пор, образовавшихся при разложении кристаллов карбоната кадмия и дальнейшем восстановлении, и испарении металлического кадмия, не превышает 100 нм. Можно отметить, что температура 410 °С недостаточна для полного удаления остаточных количеств водорода и кислорода из углеродных материалов, поэтому следует ожидать их присутствия в углеродном продукте.

Согласно данным электронной микроскопии, продуктом термоллиза является композит, представляющий собой частицы Li_2CO_3 (Рисунок 3.4в, г), связанные небольшим количеством углерода. Размер частиц Li_2CO_3 составляет от 1,5-3,0 мкм.

Согласно данным электронной микроскопии, продуктом термоллиза является композит, представляющий собой кристаллы Na_2CO_3 (Рисунок 3.4б),

связанные небольшим количеством углерода. Размер пластинчатых кристаллов Na_2CO_3 составляет 1,5 мкм.

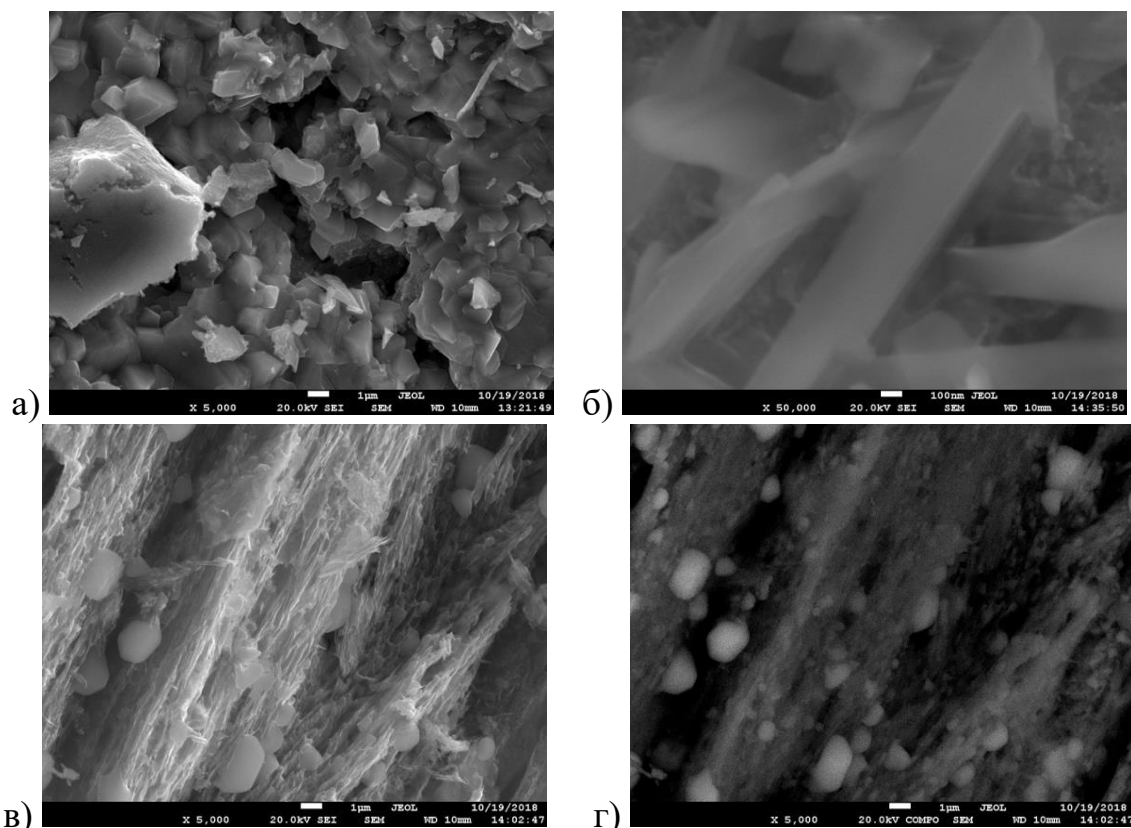
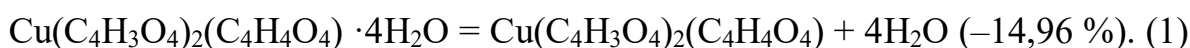


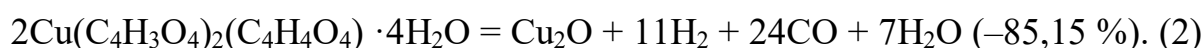
Рисунок 3.4 – Морфология твердых продуктов термоллиза малеатов Cd (а), Na (б) и Li (в,г)

На термограмме малеата меди (Рисунок 3.5) в интервале 65–357 °С по данным ДСК, ТГ и масс–спектрометрического анализа состава выделяющихся газов можно выделить 5 этапов разложения.

Первый этап протекает в интервале 65–106 °С и сопровождается потерей массы 14,49 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу единственного газообразного продукта – воды. Интерпретация этого этапа хорошо согласуется с расчетным изменением массы для реакции потери четырех молекул кристаллизационной воды кислым малеатом состава $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, особенно если предполагать возможную незначительную потерю кристаллизационной воды образцом, использованным для анализа:



Предложенная формула малеата меди включает в себя одну дополнительную молекулу малеиновой кислоты. Такой состав малеата следует из необычно высокой общей потери 85,04 масс. % образцом при нагревании до 720 °С. Поскольку основным твердым продуктом термолиза по данным РФА является Cu_2O , то данная формула хорошо объясняет не только потерю массы при отделении кристаллизационной воды, но и наблюдаемую общую потерю массы (летучие продукты указаны упрощенно):



Разница в 0,11 масс. % между расчетной и экспериментальной общей потерей массы объясняется присутствием в твердом продукте термолиза небольшого количества аморфного углерода (около 0,4 % всего углерода, содержавшегося в $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), различимого с помощью растрового электронного микроскопа как рыхлая масса, связывающая частицы оксидов меди.

Второй этап протекает в интервале 106–183 °С и сопровождается потерей массы 36,13 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу четырех газообразных продуктов – воды, ацетилен, углекислого газа и акриловой кислоты. Крутой фронт и острая вершина пика ДСК может соответствовать одновременно протекающему плавлению при 144,2 °С с разложением основной части малеата меди до некоторого промежуточного продукта.

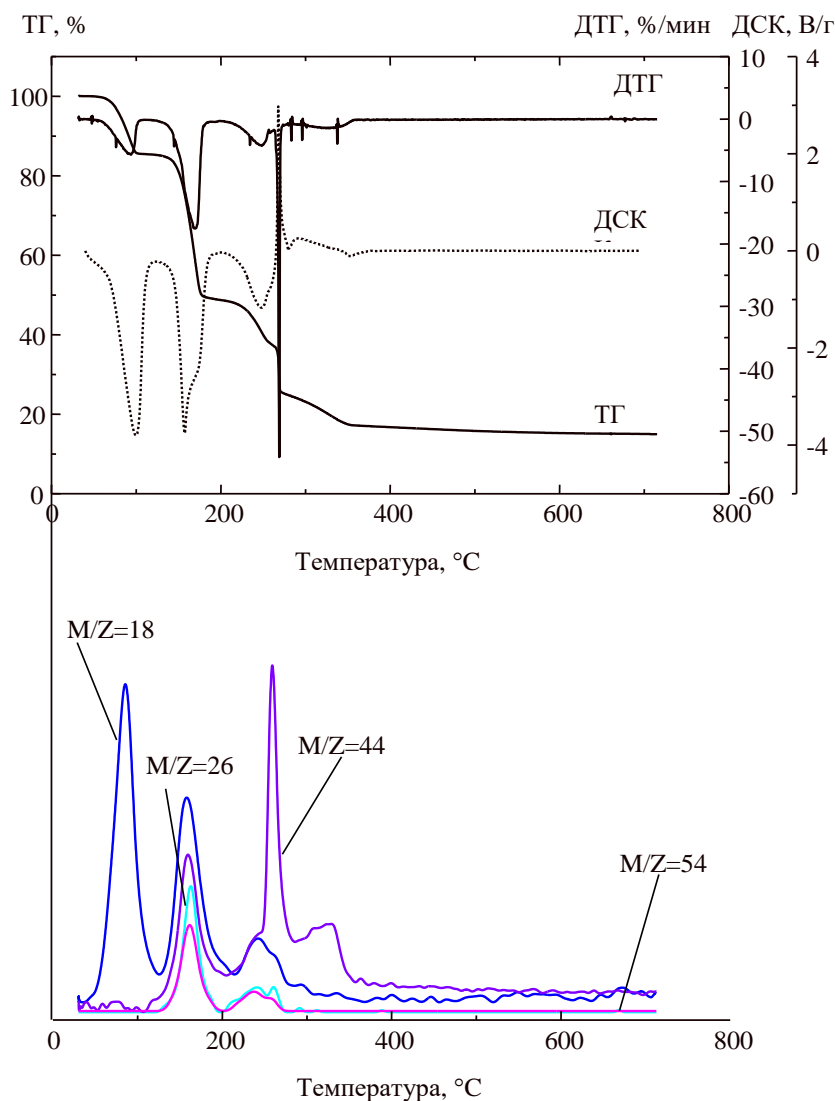
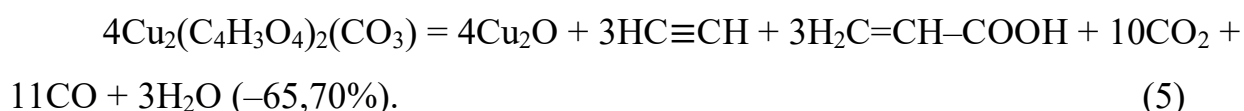
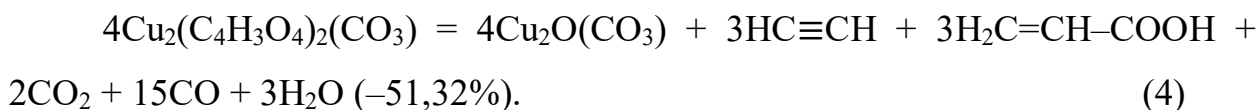
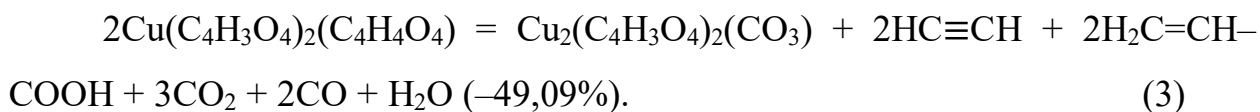


Рисунок 3.5 – Результаты синхронного термического анализа малеата меди (1)

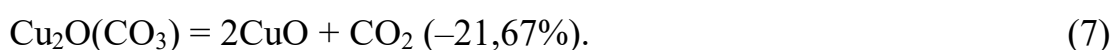
Третий этап протекает в интервале 183–259 °С и сопровождается значительно меньшей и более медленной потерей массы 11,66 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу тех же трех газообразных продуктов – воды, ацетилена, углекислого газа и акриловой кислоты, приблизительно с таким же соотношением их между собой. Таким образом, на третьем этапе можно предполагать дальнейшее разложение малеат-иона, входящего в состав промежуточного продукта разложения, вероятно, карбонат-малеата меди $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{CO}_3)$, если учесть результаты разложения на четвертом и пятом этапе. Основными твердыми продуктами третьего этапа разложения является, по-видимому, Cu_2O и оксокарбонат меди

$\text{Cu}_2\text{O}(\text{CO}_3)$. Таким образом, второй и третий этапы можно описать следующими последовательными уравнениями:



Особенностью анализа состава выделяющихся газов является влияние на его результаты присутствующих в используемом газе–носителе (аргоне) примесей кислорода и азота (около 1 %). Это приводит к тому, что выделяющийся в небольших количествах СО с молекулярной массой 28 аеи оказывается неразличим на фоне более высокого содержания N_2 (28 аеи) и не указан на термограммах. Аналогично неразличим при анализе оказывается и водород, поскольку он успевает в горячей печи в присутствии платиновых деталей измерительной ячейки окислиться до воды.

Четвертый этап протекает в узком интервале 259–274 °С и сопровождается резкой потерей массы 12,44 масс. %, быстрым выделением тепла и выделением в атмосферу только углекислого газа. Выделение тепла в ходе этого этапа может быть объяснено спонтанным разложением ацетиленида меди Cu_2C_2 , который может образоваться из других соединений меди в присутствии ацетилена. Малеат La не имеет на кривой ДСК резкого экзотермического пика, что согласуется с тем, что ацетиленид La (разлагаемый водой) не образуется в условиях, при которых атмосфера содержит воду или органические кислоты. Резкий разогрев образца при разложении ацетиленида меди (уравнение 6), по-видимому, привел к разложению части оксокарбоната меди и выделению углекислого газа (уравнение 7):



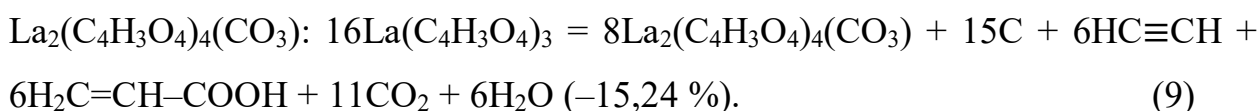
Пятый этап протекает в интервале 274–357 °С и сопровождается потерей массы 8,1 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу единственного газообразного продукта – углекислого газа. Этот этап можно интерпретировать как разложение остатков оксокарбоната меди с образованием оксида меди (уравнение 7). В пользу такого объяснения служат данные термолиза гидрокарбоната меди, который испытывает при 250–350 °С превращение из карбоната в оксид CuO.

На термограмме малеата лантана (Рисунок 3.6) в интервале 40–820 °С по данным ДСК, ТГ и масс–спектрометрического анализа состава выделяющихся газов можно выделить 3 этапа разложения. Особенностью подготовки образца малеата лантана для термического анализа была предварительная сушка его в глубоком вакууме, которая привела к обезвоживанию, что выразилось в превращении прозрачных кристаллов в тонкий белый порошок. Следствием этого стало отсутствие на термограмме этапа обезвоживания кристаллогидрата и соответствующих пиков выделения воды на масс–спектре. Общая потеря массы при 820 °С составила 50,62 масс. %, а твердый остаток, согласно РФА, представляет собой $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ с некоторым количеством углерода. Это позволяет предложить формулу безводного малеата лантана и упрощенную суммарную реакцию разложения:

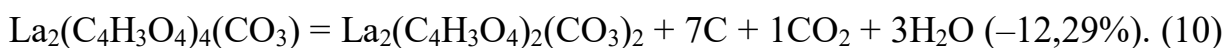


Разница в расчетной и измеренной потере массы может быть отнесена к формированию 11,18 масс. % углерода (около 37 % всего углерода, содержавшегося в $\text{La}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3$). Наличие заметного количества углерода в продукте термолиза выявляется на результатах сканирующей электронной микроскопии и данных рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Первый этап термолиза протекает в интервале 40–227 °С и сопровождается потерей массы 15,70 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу четырех газообразных продуктов – воды, ацетилена, углекислого газа и акриловой кислоты. Объяснить такую потерю массы можно, предполагая образование карбонат–малеата лантана



Второй этап протекает в интервале 227–402 °С и сопровождается потерей массы 12,52 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу преимущественно углекислого газа и воды, предположительно по реакции:



Таким образом, за первые два этапа экспериментально найденная потеря массы составила 28,22 масс. %, при этом расчет по уравнениям (9) и (10) дает близкое значение 25,66 масс. %.

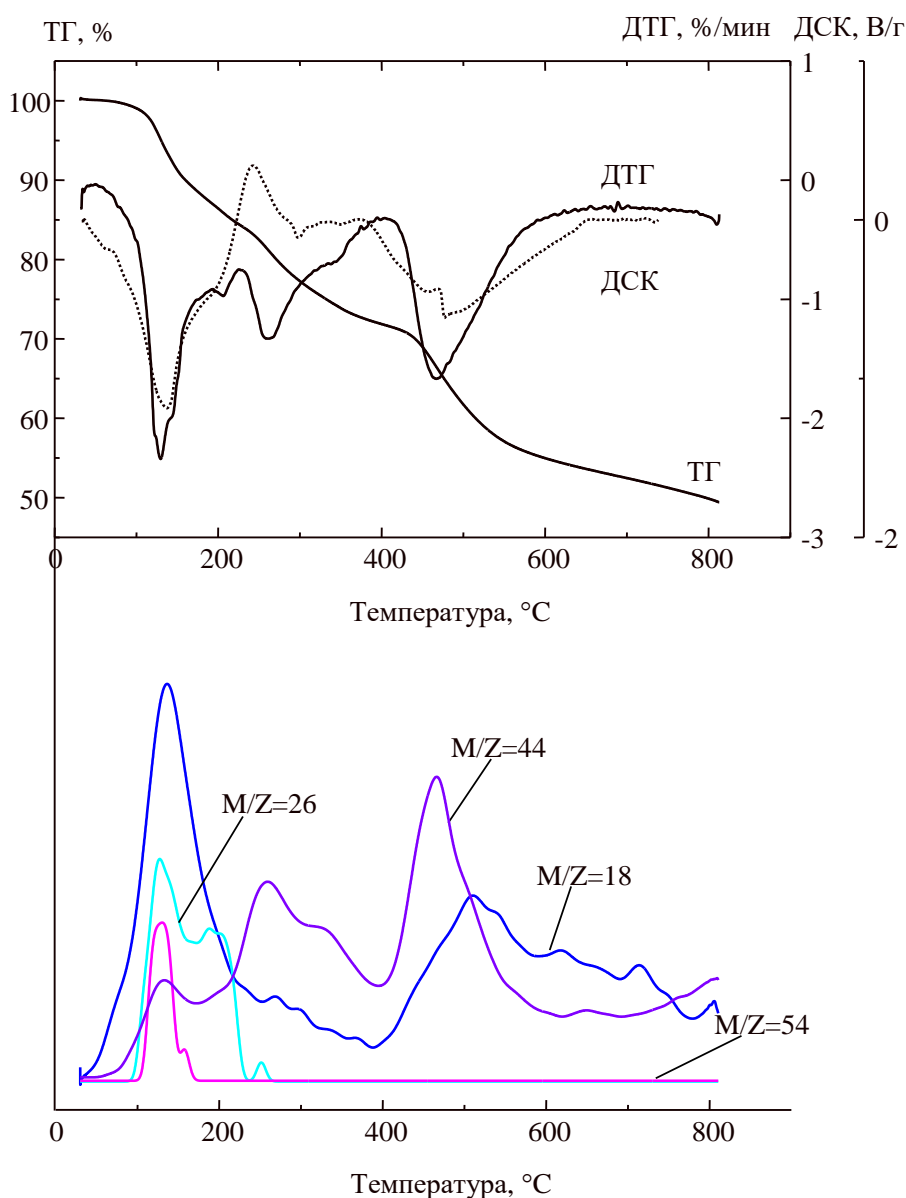
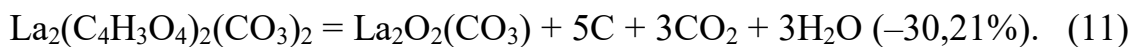


Рисунок 3.6 – Результаты синхронного термического анализа $\text{La}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3$ (2) и анализа состава выделяющихся газов

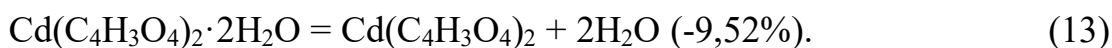
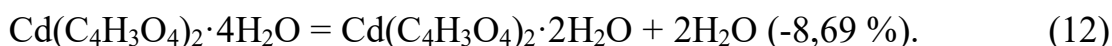
Третий этап протекает в интервале 402–820 °С и сопровождается потерей массы 22,4 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу двух газообразных продуктов – воды и углекислого газа:



Таким образом, за три этапа измеренная потеря массы составила 50,62 масс. %, при этом расчет по уравнениям (9–11) дает близкое значение 48,12 масс. %.

На термограмме $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Рисунок 3.7) в интервале 59-180 °С по данным ДСК, ТГ, ДТГ и масс-спектрометрического анализа состава выделяющихся газов можно выделить три этапа разложения. Первый этап протекает в интервале 59-94 °С и сопровождается потерей массы 8,16 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу единственного газообразного продукта – воды ($m/z=18$ аем). Второй этап имеет сходный характер: протекает в интервале 94-131 °С с потерей массы 8,59 масс. %, поглощением тепла и выделением воды.

Интерпретация этих двух этапов хорошо согласуется с расчетными изменениями массы для реакций потери последовательно двух молекул кристаллизационной воды на каждом из этапов:



Экспериментально найденная суммарная потеря массы на первом и втором этапах (16,75 масс. %) совпадает с расчетом по уравнениям (12-13) (17,38 масс. %) в пределах погрешности эксперимента, особенно если предположить возможную незначительную потерю кристаллизационной воды при сушке на воздухе образца $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, использованного для анализа.

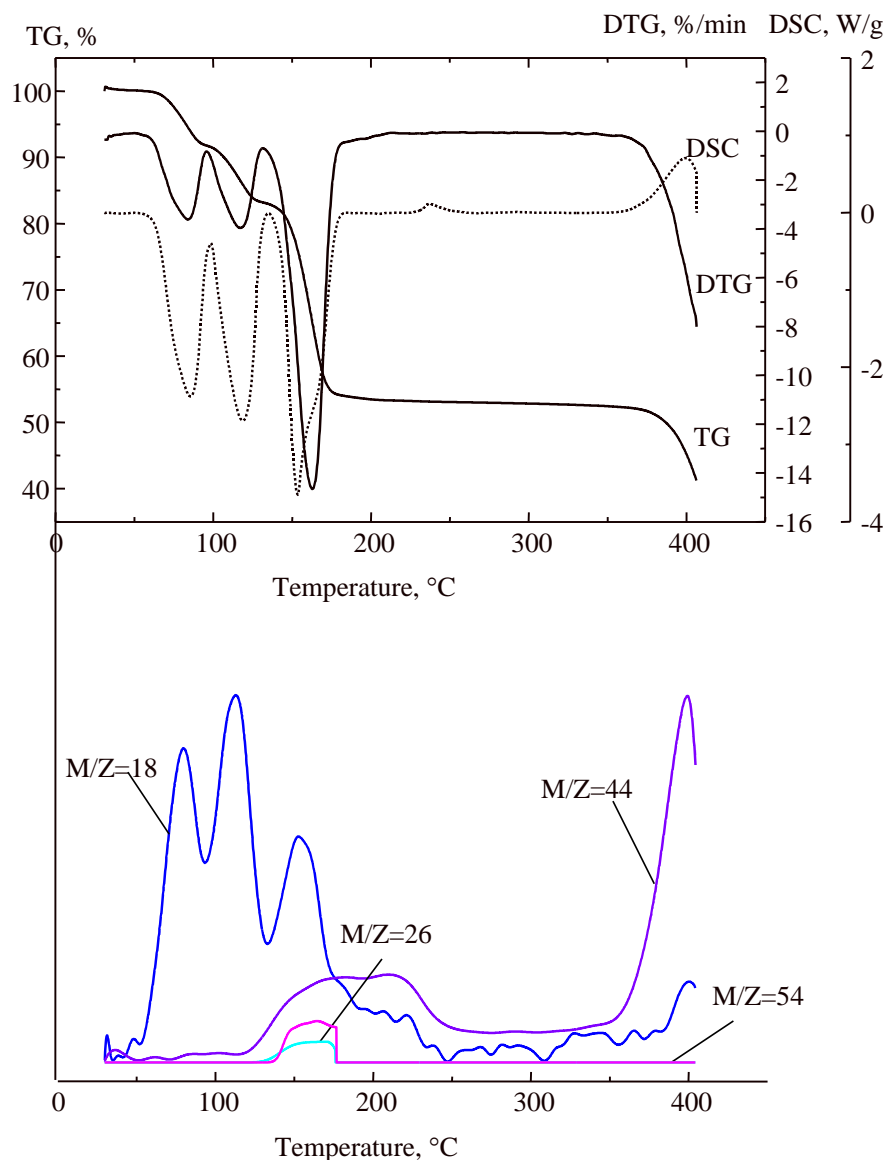
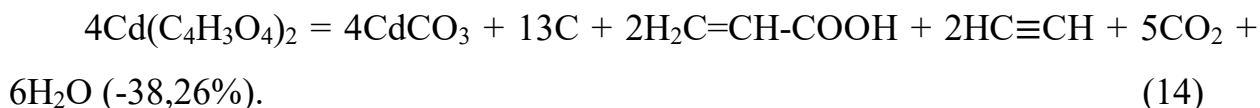


Рисунок 3.7 – Результаты синхронного термического анализа $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) и анализа состава выделяющихся газов

Третий этап протекает в интервале 131-181 °С и сопровождается потерей массы 29,13 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу четырех газообразных продуктов – воды ($m/z=18$ аем), ацетилена ($m/z=26$ аем), углекислого газа ($m/z=44$ аем) и продукта с массовым числом 54. Последний продукт может соответствовать акриловой кислоте ($m/z=72$ аем), которая при ионизации в камере масс-спектрометра разрушается с отщеплением радикалов $\text{OH}\cdot$ и $\text{H}\cdot$ и потерей электрона и образованием катион-радикала $\text{HC}=\text{CH}-\text{CO}\cdot^+$ ($m/z=54$ аем). В пользу такого предположения свидетельствуют данные по термолизу малеата кобальта, в ходе которого акриловая кислота $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH}$ была обнаружена в числе газообразных продуктов.

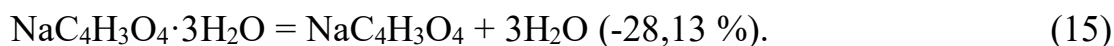
Наблюдаемая потеря массы на третьем этапе является суммой потерь при одновременно протекающих реакциях, включающих деструкцию гидромалеат-иона с разрывом одной или двух С-С связей предположительно по схеме:



Экспериментально найденная суммарная потеря массы на первом, втором и третьем этапах (45,88 масс. %) удовлетворительно совпадает с расчетом по уравнениям (12-14) (48,99 масс. %).

Можно отметить, что соотношение концентраций ацетилена и акриловой кислоты в атмосфере близко к единице и постоянно как при разложении малеата кадмия, так и малеатов Li, Na, а также малеиновой кислоты.

На термограмме $\text{NaC}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Рисунок 3.8) в интервале 40-720 °С можно выделить 5 этапов разложения. Первый этап протекает в интервале 40-129 °С и сопровождается потерей массы 14,26 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу воды. Ожидаемая потеря массы при удалении всех трех молекул кристаллизационной воды составляет большую величину:



Принимая во внимание то, что между первым и вторым этапом нет четкой границы по данным ДСК и лишь приближенно они разделяются по данным ТГ/ДТГ, а вода по данным масс-спектрологии продолжает выделяться и на втором этапе, можно сделать вывод, что отделение кристаллизационной воды продолжается и на этапе разложения малеат-иона (второй этап).

Второй этап протекает в интервале 129-176 °С и сопровождается потерей массы 13,53 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу четырех газообразных продуктов – воды, ацетилена, углекислого газа и акриловой кислоты.

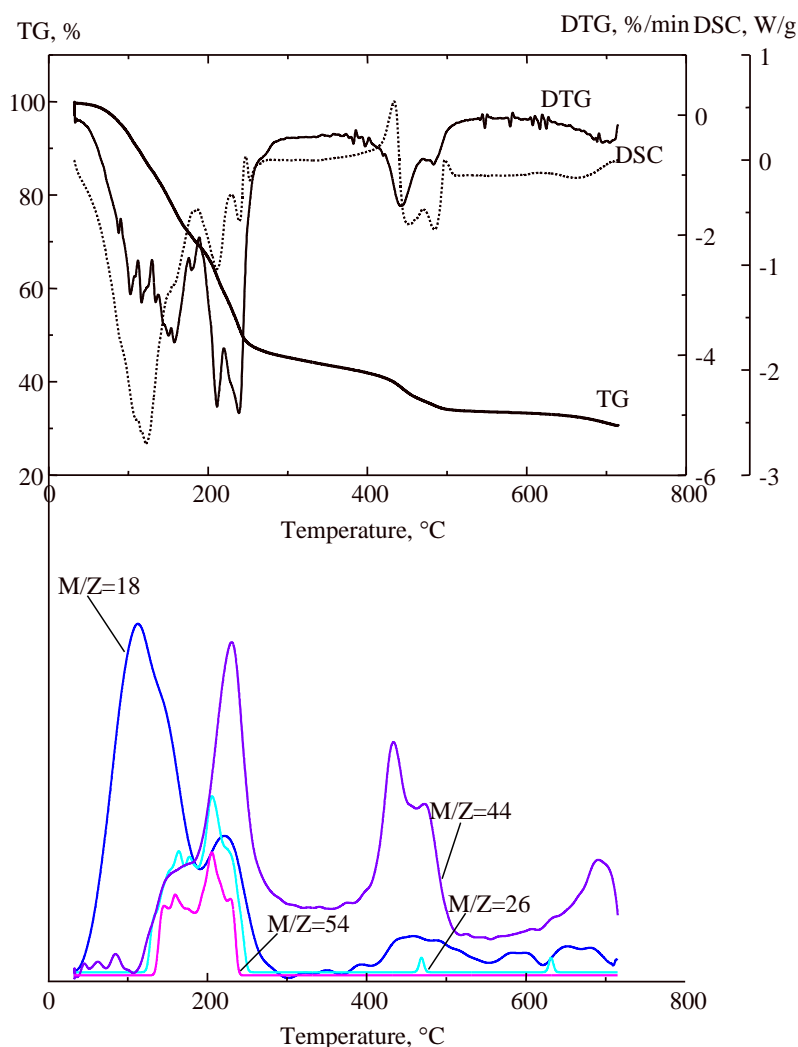
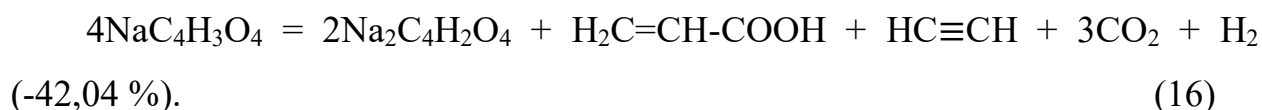


Рисунок 3.8 – Результаты синхронного термического анализа $\text{NaC}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4) и анализа состава выделяющихся газов

Третий этап протекает в интервале 176-261 °С и сопровождается потерей массы 24,73 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу тех же четырех газообразных продуктов – воды, ацетилена, углекислого газа и акриловой кислоты. Наличие двух максимумов на кривых ДСК и ДТГ в этом интервале, а также различие в соотношении концентраций газообразных продуктов позволяет предполагать протекание двух последовательных процессов разложения, однако их интерпретация затруднительна. Одними из вероятных процессов на втором и третьем этапах является образование среднего малеата и карбоната натрия:





Четвертый этап протекает в интервале 261-512 °С и сопровождается потерей массы 13,28 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу двух газообразных продуктов – углекислого газа и воды. Два максимума на кривых ДСК и ДТГ в этом интервале также предполагают протекание двух разных процессов разложения, однако их интерпретация неясна. Вероятно, это процессы разложения углеродистого остатка.

Пятый этап протекает в интервале 512-720 °С и сопровождается потерей массы 3,29 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу углекислого газа и воды. Следует отметить, что после термолиза образец не имел признаков плавления.

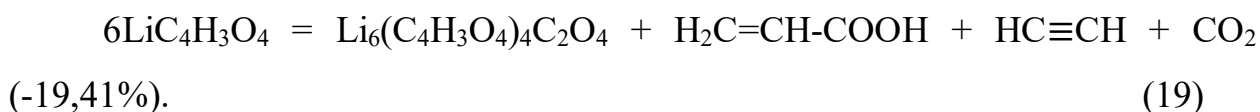
На термограмме $\text{LiC}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Рисунок 3.9) в интервале 40-720 °С по данным ДСК, ТГ и масс-спектрометрического анализа состава выделяющихся газов можно выделить 5 этапов разложения.

Первый этап протекает в интервале 40-190 °С и сопровождается потерей массы 22,99 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу единственного газообразного продукта – воды:



Как и в случае малеата натрия, этап потери кристаллизационной воды завершается на втором этапе – разложения малеат-иона. Пик на кривой ДСК около 143,5 °С может относиться к плавлению кристаллогидрата малеата лития.

Второй этап протекает в интервале 190-230 °С и сопровождается потерей массы 14,96 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу воды, ацетилена, углекислого газа и акриловой кислоты, что может соответствовать образованию $\text{Li}_6(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_4\text{C}_2\text{O}_4$:



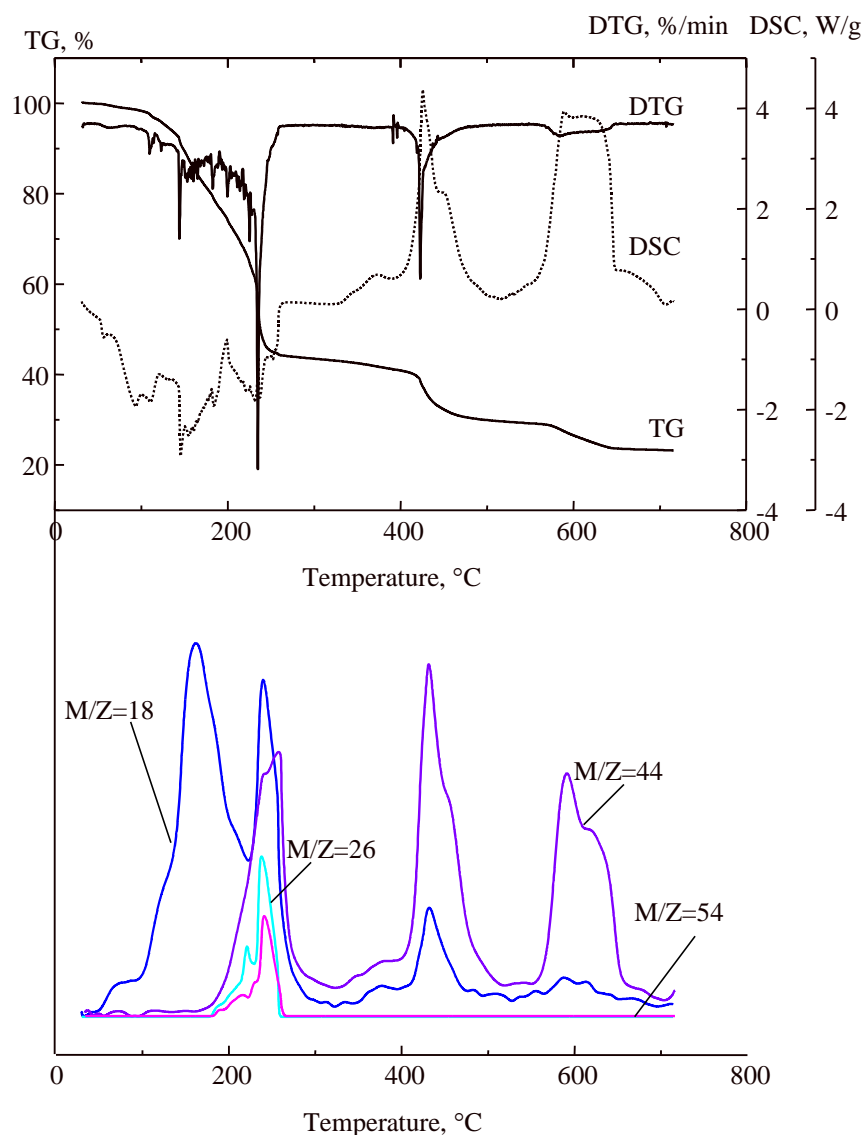
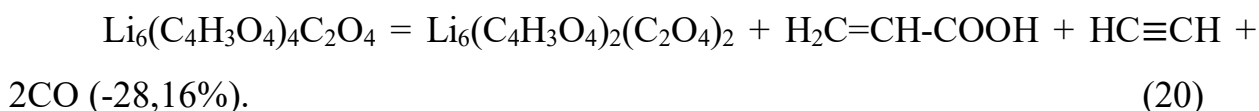


Рисунок 3.9 – Результаты синхронного термического анализа $\text{Li}_6\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) и анализа состава выделяющихся газов

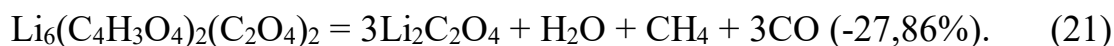
За первые два этапа измеренная потеря массы составила 37,95 масс. %, при этом расчет по уравнениям (18-19) дает близкое значение 37,79 масс. %.

Третий этап протекает в интервале 230-260 °С и сопровождается потерей массы 17,72 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу воды, ацетилена, углекислого газа и акриловой кислоты, что может соответствовать образованию $\text{Li}_6(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$:



За первые три этапа измеренная потеря массы составила 55,67 масс. %, при этом расчет по уравнениям (7-9) дает близкое значение 55,31 масс. %.

Четвертый и пятый этапы протекают в интервале 260-469 °С и 469-720 °С и сопровождаются потерей массы 13,50 масс. % и 7,64%, выделением тепла и выделением в атмосферу воды и углекислого газа. Эти этапы, по-видимому, связаны с разложением $\text{Li}_6(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ без образования ацетилена и акриловой кислоты, но с образованием оксалата лития:



Последние два уравнения согласуются с обнаружением на пятом этапе почти исключительно одного углекислого газа, что соответствует выделению CO, который окисляется в атмосфере печи примесью кислорода, присутствующего в аргоне. Обнаружение воды и углекислого газа в интервале 260-469 °С также объясняется окислением летучих продуктов в атмосфере печи. Для реакции разложения оксалата лития известен температурный интервал ее протекания на воздухе: 556-585 °С который представляется заниженным по сравнению с термолизом в атмосфере аргона. Кроме того, ожидаемая согласно реакции (22) потеря массы относительно исходного $\text{LiC}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на пятом этапе должна составить 8,86 масс. %, что близко к измеренному значению 7,64 масс. %.

Термограмма разложения малеиновой кислоты представлена двумя этапами (Рисунок 3.10). В диапазоне 133-197 °С происходит основной этап разложения с потерей массы 96,18 масс. % и выделением 5 газообразных продуктов: вода, ацетилен, углекислый газ, акриловая кислота и малеиновый ангидрид ($m/z=98$). На этом этапе происходит также плавление при температуре 137,1 °С. Это хорошо согласуется с литературными данными о плавлении малеиновой кислоты при 139-140 °С. Далее на втором этапе при 197-239 °С масса уменьшается практически до нуля с выделением H_2O , CO_2 , что может соответствовать разложению продуктов конденсации малеиновой кислоты.

Можно отметить, что незначительные количества малеинового ангидрида выделяются на начальных этапах разложения малеата Li, но не обнаруживаются в продуктах разложения Cd, Na.

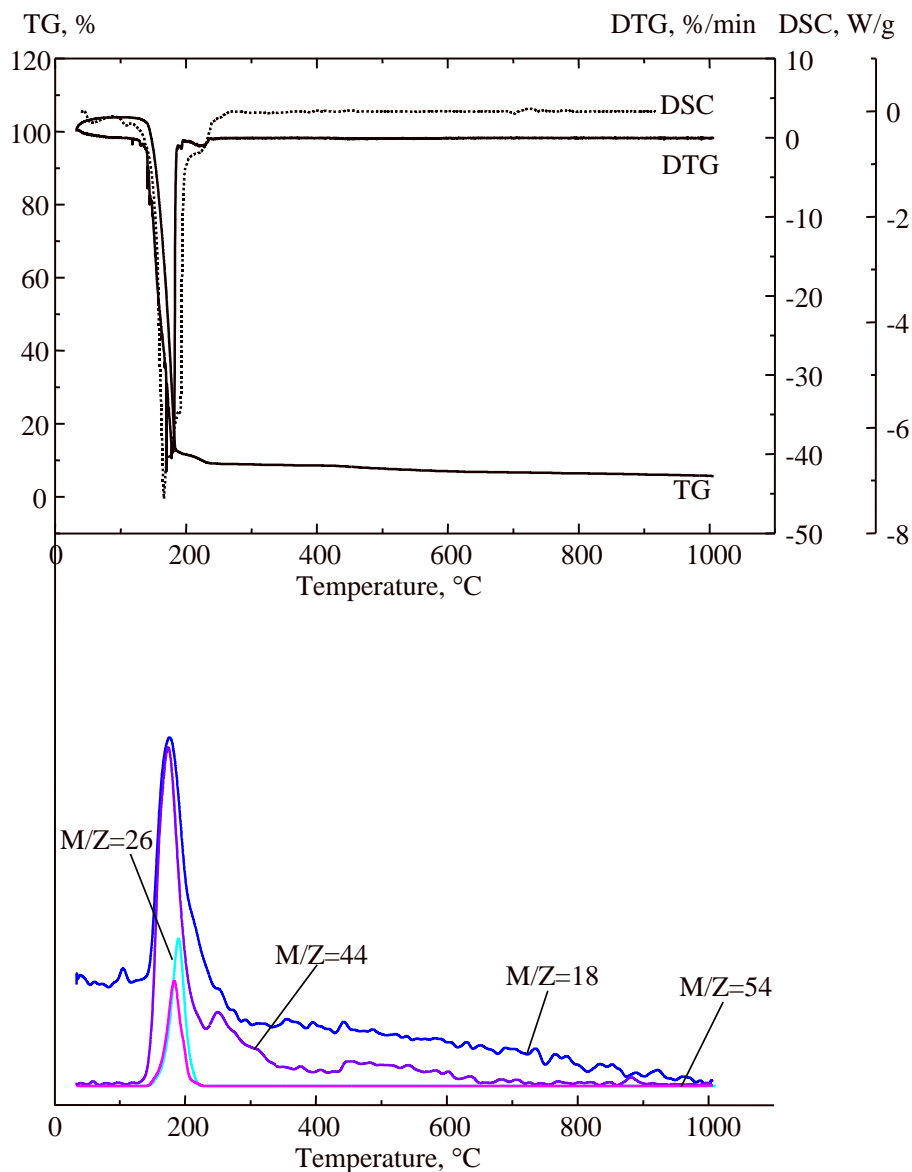


Рисунок 3.10 – Результаты синхронного термического анализа малеиновой кислоты $C_4H_4O_4$ и анализа состава выделяющихся газов. Сравнение устойчивости малеат-иона к термолизу в зависимости от типа катиона можно выразить в форме температур, соответствующих началу соответствующей ступени на кривой ТГ.

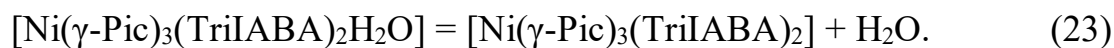
Исследованные соединения можно упорядочить в ряд по возрастанию температур разложения малеат-иона, определяемых по появлению в

атмосфере первых молекул ацетилен: $\text{La}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3$ (95°C), $\text{NaC}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (123°C), $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (127°C), $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (133°C), $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (140°C), $\text{LiC}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (185°C). Таким образом, только в структуре малеата лития малеат-ион оказывается более устойчивым, чем в свободной малеиновой кислоте. Остальные катионы приводят к снижению его устойчивости.

3.2. Термолиз трииодаминобензоатов

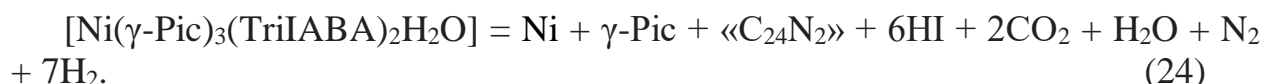
Соединения $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{I}_6\text{N}_5\text{NiO}_5$ (**10**) и $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{I}_6\text{N}_5\text{NiO}_5$ (**11**) были исследованы с помощью синхронного термического анализа. Состав продуктов по данным рентгенофлуоресцентного анализа представлен в Таблица 2.8. Термограмма соединения **10** (Рисунок 3.11) в атмосфере аргона хорошо различим эндотермический пик при 185°C (вероятно, плавление), вскоре после которого при $200\text{--}300^\circ\text{C}$ одним этапом происходит основная потеря массы $72,7$ масс. %. Общая потеря массы и состав продуктов может быть объяснен потерей как пиридина, так и трииодаминобензойной кислоты на данном этапе. Рентгенофазовый анализ подтвердил присутствие как основной кристаллической фазы металлического никеля, с небольшой примесью NiO.

Термограмма соединения **11** (Рисунок 3.12) в атмосфере аргона демонстрирует его устойчивость вплоть до 176°C , когда происходит плавление с потерей воды и части пиколина. Для реакции дегидратации (23) ожидаемая потеря массы составит $1,30$ масс. %:



Наблюдаемой потере $7,02$ масс. % соответствует удаление одной молекулы воды и одной молекулы пиколина. Выше 215°C начинается более значительная потеря массы, которую можно объяснить дальнейшей потерей пиколина, а также началом разрушения наиболее слабых связей C–I с удалением части иода в форме HI. После охлаждения от 600°C по данным электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа продукт представляет собой композит из нанодисперсных частиц NiI_2 , Ni и NiO,

распределенных в матрице из стеклоглуглорода, образовавшегося из остатков двух молекул пиколина и двух анионов триодаминобензойной кислоты, отобразить состав, которого можно формулой «Ni_{2,4}C_{79,3}N_{7,5}O_{7,3}I_{3,6}». Рентгенофазовый анализ подтвердил присутствие как основной кристаллической фазы металлического никеля, с небольшой примесью NiO. Для полного протекания реакции (24) потеря массы составит масс. %, что удовлетворительно согласуется с наблюдаемой потерей 63,18 масс. %:



Из термограмм следует, что разложение расплава комплекса с γ -пиколином протекает медленнее и с меньшей общей потерей массы, а также сопровождается экзотермическим эффектом около 215-250 °С, который может относиться к его полимеризации и формированию NiI₂. Непрерывная потеря летучих продуктов медленно продолжается во всем диапазоне от 275-320 до 600 °С. Термический анализ комплексных триодаминобензоатов хрома и алюминия с пиридином после аналогичного нагревания до 600 °С показывает остаточное содержание иода 7,1 и 3,1 масс. %. Эти достаточно низкие значения лучше соответствуют остаточному «органическому» иоду, связанному с углеродным остатком.

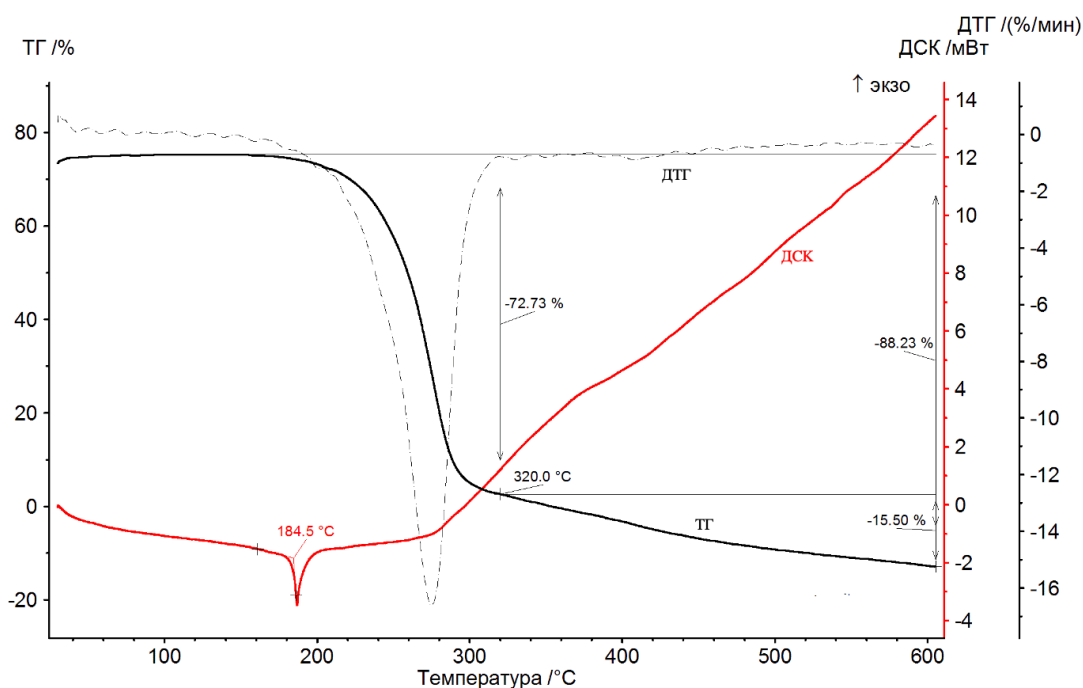


Рисунок 3.11 – Термограмма соединения 10

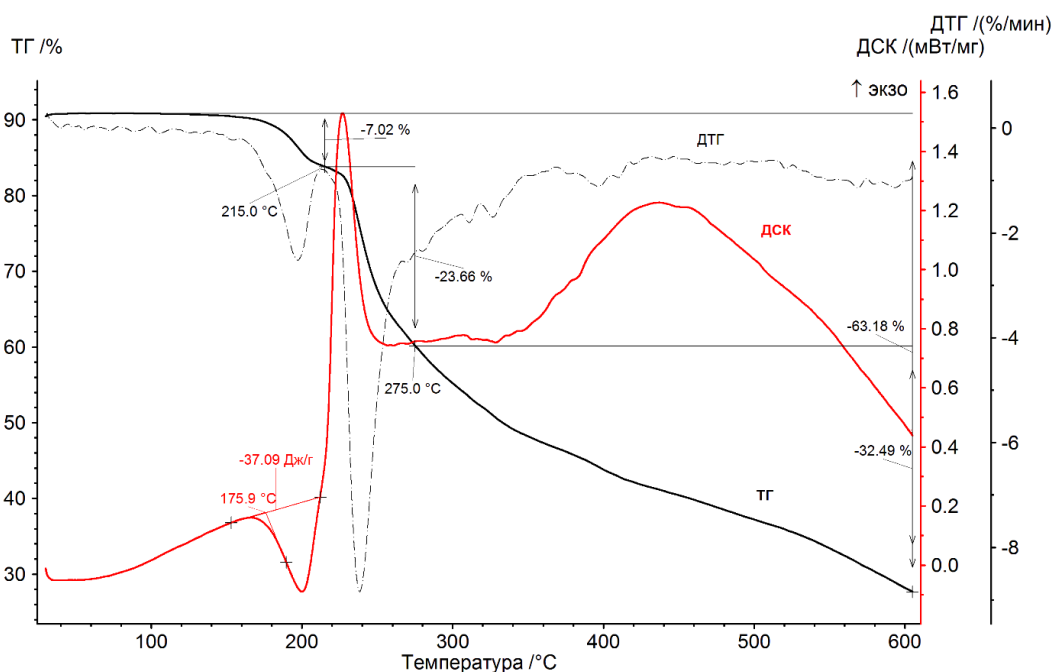
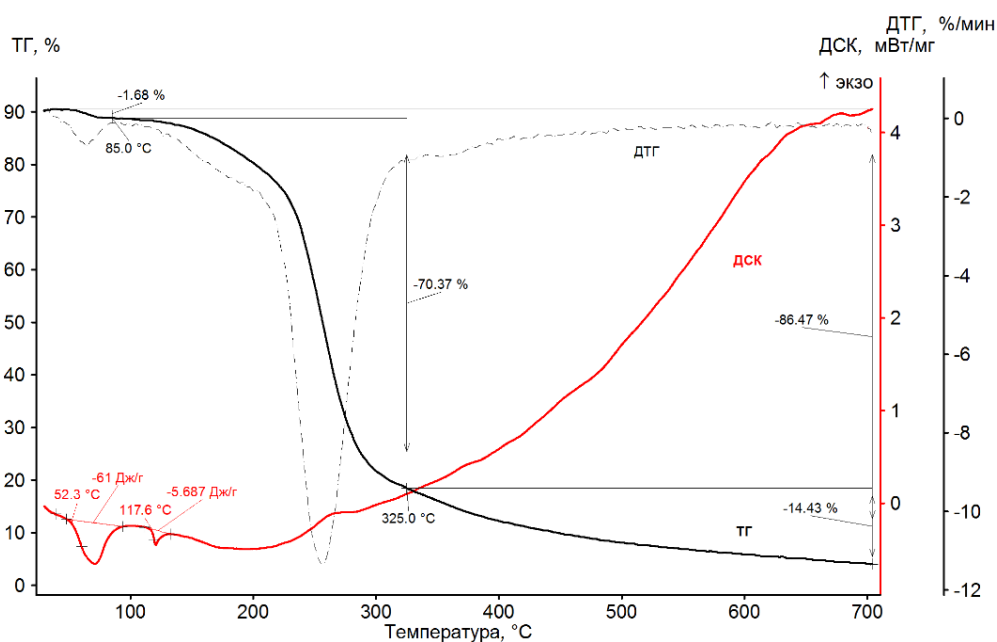
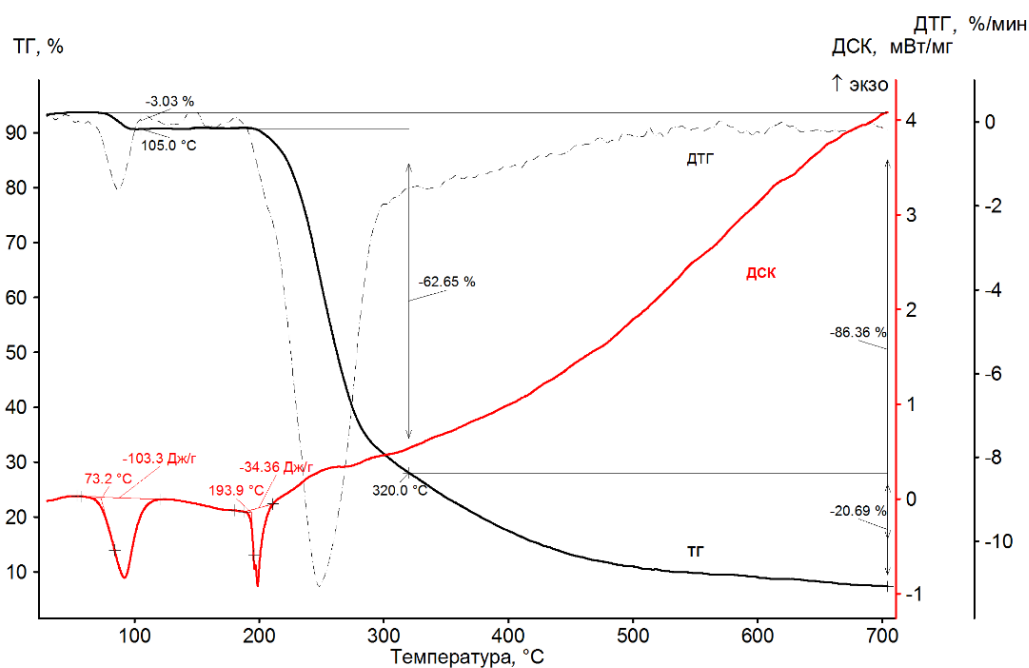


Рисунок 3.12 – Термограмма соединения **11**

Термограммы соединений **7** и **9** (Рисунок 3.13) показывают, что соответственно при 52 и 73 °С они теряют кристаллизационную воду и далее при сравнительно невысоких температурах, 118 и 194 °С соответственно, они плавятся с разложением. Продуктом разложения при нагревании до 700 °С в аргоне в обоих случаях является крупнопористый стеклоуглерод, содержащий по 1-2 масс. % иода и азота. Согласно рентгенофазовому анализу, продукт является аморфным.



(a)



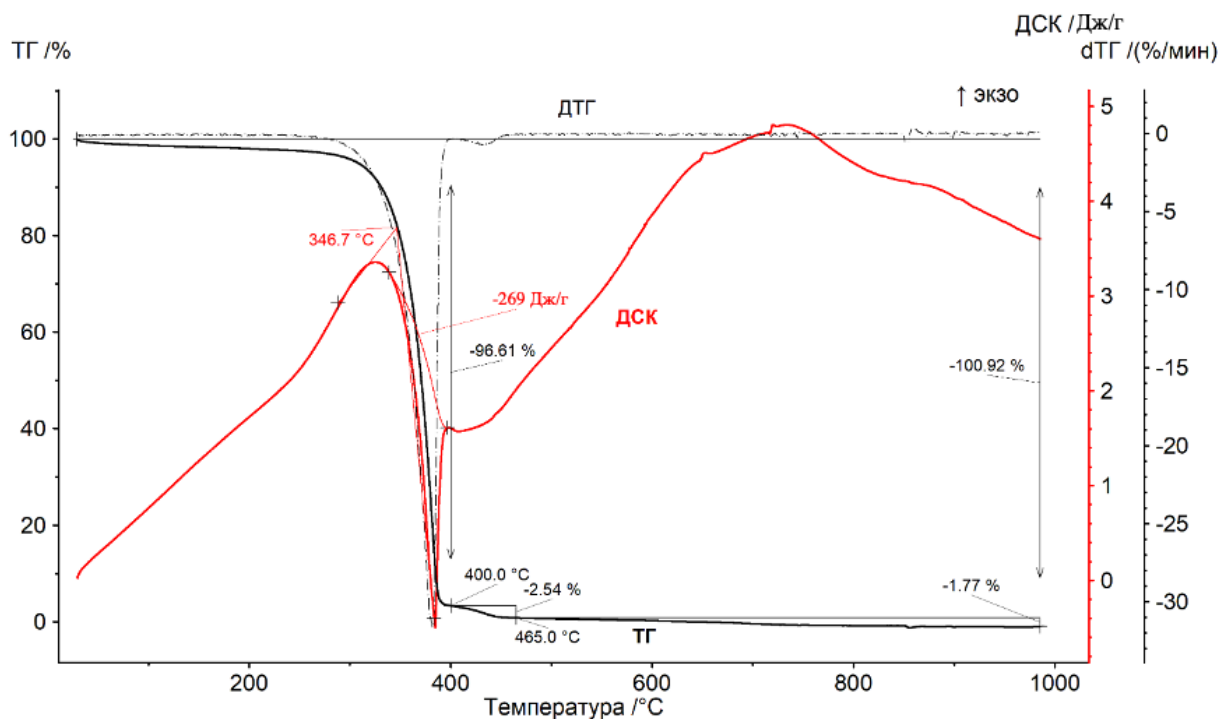
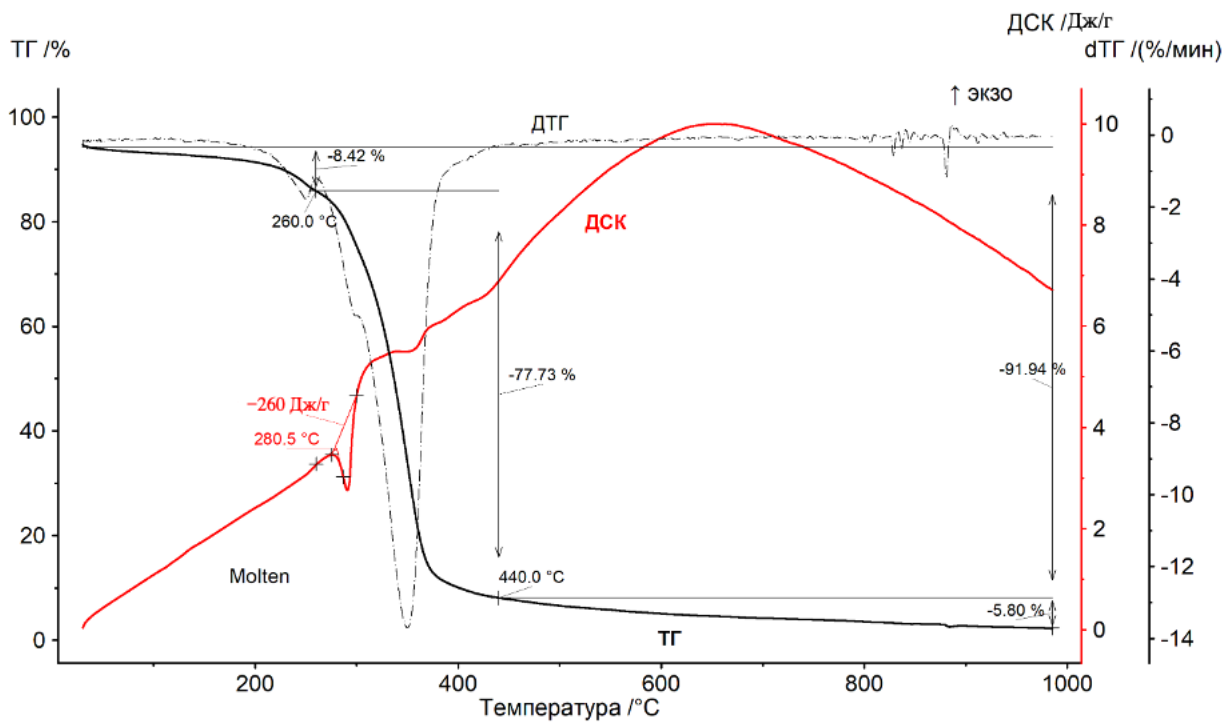
(б)

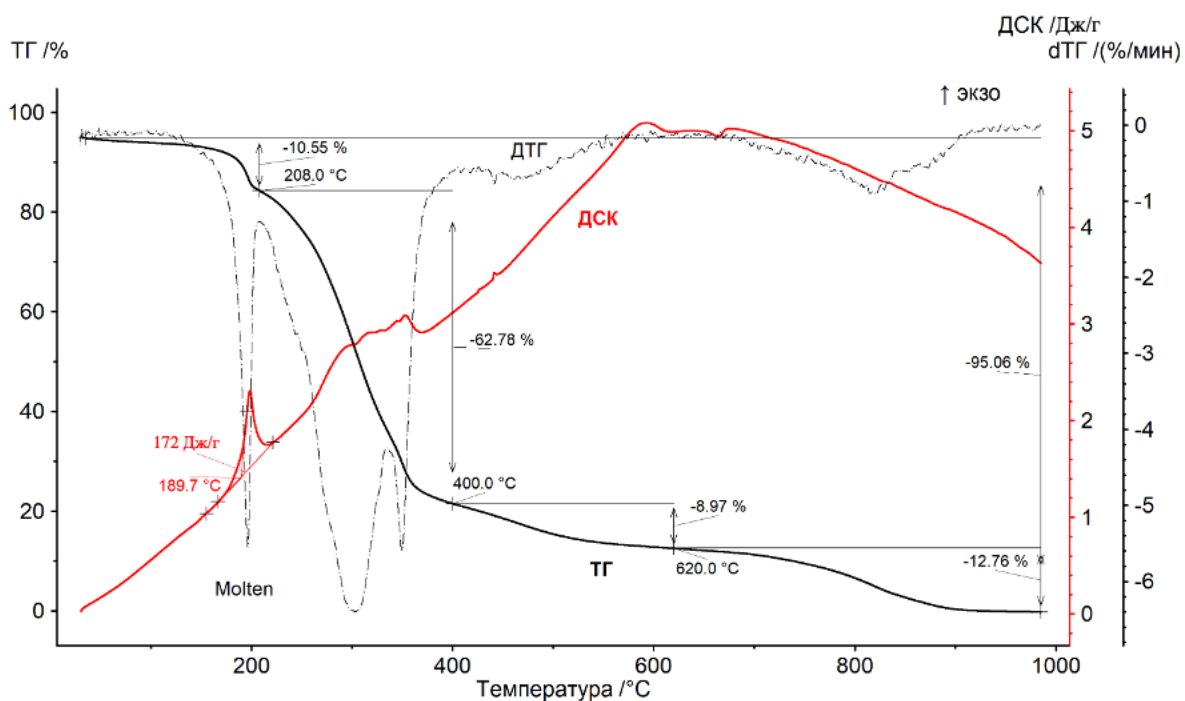
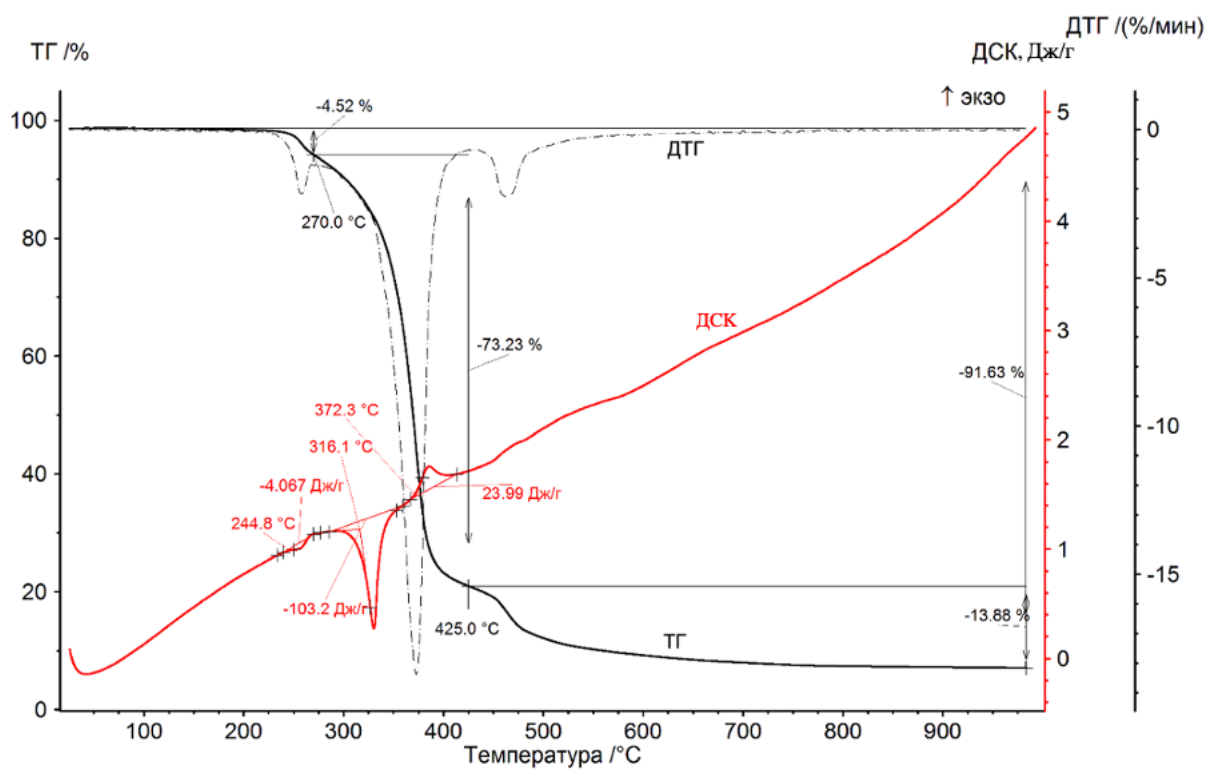
Рисунок 3.13 – Термограммы соединений 7 (а) и 9 (б)

3.3. Термолиз иодированных терефталевых кислот

На термограммах терефталевой, 2-иодтерефталевой, 2,5-дииодтерефталевой и тетраиодтерефталевой кислот (Рисунки 3.14-3.17) есть много сходства. Кроме терефталевой, все остальные кислоты образуют кристаллогидраты.

Терефталевая кислота не имеет теплового эффекта плавления на термограмме (Рисунок 3.14), поскольку при атмосферном давлении быстро сублимирует, не достигая точки плавления 425 °C [192]. Процесс сублимации начинается при 347 °C, причем он почти не сопровождается разложением молекул. Незначительная ступень 2,54% в интервале 400-465 °C может соответствовать разложению ди- и олигомера кислоты. В целом все можно свести к одному процессу сублимации безводной кислоты.

Рисунок 3.14 – Термограмма соединения **12**Рисунок 3.15 – Термограмма соединения **13**

Рисунок 3.16 – Термограмма соединения **14**Рисунок 3.17 – Термограмма соединения **15**

3.4. Взаимосвязь строения молекул и термических свойств иодированных моно- и дикарбоновых ароматических кислот и их солей

Как было отмечено при рассмотрении решенных кристаллических структур, возрастание числа галогенных и водородных связей должно приводить к росту температур плавления этих соединений. Специфической особенностью иодароматических соединений является их склонность к разложению при сравнительно низкой температуре из-за низкой прочности связи $C \cdots I$. Так, энергия образования связи $C \cdots NaI$ в ряду F, Cl, Br, I монотонно снижается: 443, 328, 279 и 240 кДж/моль [Рисунки 3.11-3.13].

Представляет интерес сравнить между собой термическое поведение терефталевой, 2-иодтерефталевой, 2,5-дииодтерефталевой и тетраиодтерефталевой кислот. С точки зрения способности образования водородных связей все они близки между собой. Однако с точки зрения образования галогенных связей в перечисленном ряду от терефталевой до тетраиодтерефталевой кислоты идет монотонное увеличение числа возможных связей $I \cdots I$ и $I \cdots O$. Кроме этого, иод хоть и в небольшой степени, но оттягивает электронную плотность с бензольного кольца и тем самым повышает кислотность карбоксильных групп, усиливая образуемые ими водородные связи.

Количественно эти эффекты можно учесть в виде таблицы, содержащей температуры плавления и температуры начала разложения указанных кислот (Таблица 3.1). Повторим, что разложение, предположительно, всегда начинается с разрыва связи $I \cdots C$ как наиболее слабой связи в молекуле. Дииодтерефталевая кислота оказывается наименее прочной, что выражается как в самой низкой температуре плавления, так и в самой низкой температуре начала разложения. Для нее же наблюдается и наибольшее число ступеней термолиза. Максимальная температура плавления – у терефталевой, а температуру разложения ее можно лишь предполагать: вероятно, она находится около 500-600 °С. А тетраиодтерефталевая кислота оказывается

более устойчивой, чем 2-иодтерефталевая, 2,5-дииодтерефталевая как в отношении температуры плавления, так и температуры начала разложения. Такая термическая прочность молекулы тетраиодтерефталевой кислоты перед частично иодированными может заключаться в симметричности ее ароматической системы. Кроме того, можно предполагать, что отщепление $H \cdots I$ – процесс более энергетически выгодный, либо требующий преодоления меньшего потенциального барьера, чем отщепление I_2 .

В случае сохранения в форме углеродного остатка полностью всех шести атомов углерода ароматического кольца при термолизе можно рассчитать его ожидаемую массу (Таблица 3.1). Очевидно, что это предположение наиболее близко к реальности в случае тетраиодтерефталевой кислоты. В случае 2-иодтерефталевой, 2,5-дииодтерефталевой кислот, вероятно, основная часть молекул удаляется путем сублимации, как и для терефталевой.

Таблица 3.1 – Параметры термического поведения терефталевых кислот

Название, Mr, аем/моль	Тпл., °С / теплота, кДж/моль	Температура начала разложения, °С / число стадий термолиза	Углеродный остаток: измеренный / расчет, %
Терефталевая, 166,13	субл. 347 / 131	– / 2	– / 43,3
2-Иодтерефталевая, 292,03	281 / 76	260 / 3	8,1 / 24,7
2,5-Дииодтерефталевая, 417,93	190 / 72	210 / 4	4,9 / 17,2
Тетраиодтерефталевая дигидрат, 705,73	316 / 73	270 / 3	8,37 / 10,2

Важным отличием является практическое равенство теплот плавления 2-иодтерефталевой, 2,5-дииодтерефталевой и тетраиодтерефталевой кислот. Это подчеркивает их генетическое сходство и доминирование вклада водородных связей в энергии кристаллической решетки.

Процесс термолита исследуемых соединений триодаминобензойной кислоты и ее солей схож с процессом термолита иодзамещенных терефталево́й кислоты. Образование рентгеноаморфного стеклогуглерода свидетельствует об образовании полимерного остатка из шести атомов углерода ароматического кольца (Таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Параметры термического поведения производных триодаминобензойной кислоты

Название, Mr, аем/моль	Тпл., °С / теплота, кДж/моль	Температура начала разложения, °С / число стадий термолита	Углеродный остаток: измеренный / расчет, %
Триодаминобензоат 7-метилхинолиния, 693,7	118	118 / 2	13,53 / 10,38
Триодаминобензойная кислота, 518,7	194	194 / 3	13,64 / 16,58
Триодаминобензоат пиридинового комплекса никеля, 1341,63	185	200 / 1	7,39 / 9,88
Триодаминобензоат 4- метилпиридинового комплекса никеля никеля, 1383,71	176	215 / 2	32,58 / 29,06

По данным электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа продукт представляет собой композит из нанодисперсных частиц Ni и NiO, распределенных в матрице из иодсодержащего стеклогуглерода, образовавшегося из остатков двух молекул пиколина и двух анионов триодаминобензойной кислоты, приблизительно отобразить состав, которого можно формулой «Ni_{2,4}C_{79,3}N_{7,5}O_{7,3}I_{3,6}». Рентгенофазовый анализ подтвердил присутствие металлического никеля как основной кристаллической фазы.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Одними из основных газообразных продуктов термоллиза малеатов являются малеиновый ангидрид и акриловая кислота. Другими продуктами являются вода и углекислый газ.

2. Исследованные малеаты можно упорядочить в ряд по возрастанию температур разложения: $\text{La}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3$ (95°C), $\text{NaC}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (123°C), $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (127°C), $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (133°C), $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (140°C), $\text{LiC}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (185°C). Таким образом, только в структуре малеата лития малеат-ион оказывается более устойчивым, чем в структуре малеиновой кислоты. Остальные катионы приводят к снижению его устойчивости.

3. Малеаты всех пяти металлов разлагаются без плавления. Малеат кадмия выше 350°C восстанавливается до металла, который сублимирует с образованием в остатке пористого стеклоуглерода.

4. Продуктом разложения трииодаминобензоатов никеля после термоллиза до 600°C в аргоне являются композиты из нанодисперсных частиц никеля, распределенных в матрице из иод- и азотсодержащего стеклоуглерода, образовавшегося из остатков анионов трииодаминобензойной кислоты, отобразить состав которого можно формулой « $\text{C}_{79,3}\text{N}_{7,5}\text{O}_{7,3}\text{I}_{3,6}$ ».

5. Продуктом разложения трииодаминобензоатов азотистых оснований при нагревании до 700°C в аргоне является стеклоуглерод, содержащий по 1-2 масс. % иода и азота.

6. В ряду иодированных терефталевых кислот дииодтерефталевая кислота оказывается наименее термически устойчивой, что выражается в самой низкой температуре начала ее разложения. Тетраиодтерефталевая кислота оказывается более устойчивой, чем 2-иодтерефталевая и 2,5-дииодтерефталевая. Термическая прочность молекулы тетраиодтерефталевой кислоты перед частично иодированными терефталевыми кислотами, вероятно, следует из симметричности ее ароматической системы.

7. В случае тетраиодтерефталевой кислоты наблюдается сохранение в форме углеродного остатка почти полностью всех шести атомов углерода

ароматического кольца при термолизе, в отличие от других кислот. Близкие величины теплот плавления 2-иодтерефталевой, 2,5-дииодтерефталевой и тетраиодтерефталевой кислот подчеркивают их генетическое сходство и доминирование вклада водородных связей в энергии кристаллической решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые решены структуры пяти трииодаминобензоатов, а также моногидрата трииодаминобензойной кислоты и дигидрата тетраиодтерефталевой кислоты. Определено количество и геометрические параметры галогенных связей в их структуре.

2. Показано, что во всех рассмотренных соединениях основной вклад при формировании структуры солей или кислот оказывают ионные и водородные связи, а образование галогенных связей играет второстепенную роль при формировании кристаллической упаковки.

3. Предложен механизм термолиза малеатов Li, Na, Cu, Cd, La, включающий образование твердого стеклоуглеродного композита, малеинового ангидрида и акриловой кислоты. На основании термогравиметрии, совмещенной с масс-спектрометрией, предложены формулы ранее неизвестных малеатов меди и лантана. Показано, что малеаты всех пяти металлов разлагаются без плавления. Самая низкая температура начала разложения у малеата лантана (95 °C), а самая высокая у малеата лития (185 °C).

4. Предложен механизм термолиза четырех трииодаминобензоатов и трииодаминобензойной кислоты, включающий разрыв связей C–I на ранних стадиях и образование иода и полимера, далее превращающегося в стеклоуглерод, содержащий по 1–2 масс. % иода и азота. Показано, что трииодаминобензоаты разлагаются с плавлением. Самая низкая температура начала разложения у трииодаминобензоата 7-метилхинолина (118 °C), а самая высокая у комплекса трииодаминобензоата никеля с γ -пиколином (215 °C).

5. Предложен механизм термолиза иодтерефталевых кислот, включающий разрыв связей C–I на ранних стадиях и образование иода и полимера, далее превращающегося в стеклоуглерод, содержащий по 1–2 масс. % иода. Показано, что иодтерефталаты разлагаются с плавлением. Самая низкая температура начала разложения у 2,5-дииодтерефталевой (210 °C), а

самая высокая у дигидрата тетраидтерефталевой (316 °С). Из трёх изученных иодтерефталевых кислот тетраидтерефталевая кислота наиболее устойчива, вероятно, благодаря симметричности ее ароматической системы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Barrer R.M. Hydrothermal Chemistry of Zeolites / R.M. Barrer // Clay Minerals. – 1983. – V.18. – P. 223-226.
2. Occelli M. L., H. C. Robson, Zeolite Synthesis / M. L. Occelli, H. C. Robson // American Chemical Society. – 1989. – V398. – P. 398.
3. Robson H. Verified Syntheses of Zeolitic Materials / H. Robson, K. P. Lillerud // Elsevier Science B.V. – 2001; – P. 3-6.
4. Weller M. T. Hydrothermal synthesis of zeolites / M. T. Weller, S. E. Dann // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 1998. – V 3. – P.137-143
5. Cheetham A.K. Open-Framework Inorganic Materials / A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau // Angewandte Chemie International Edition in English. –1999. – V.38. – P. 3268-3292.
6. J. M. Thomas. Single-Site Heterogeneous Catalysts / J.M. Thomas, R. Robert, Dewi. D. Lewis // Angewandte Chemie International Edition. – 1999. – V. 44. – P. 6456-6482.
7. Thomas J.M. The Ineluctable Need for in Situ Methods of Characterising Solid Catalysts as a Prerequisite to Engineering Active Sites / J.M. Thomas // Chemistry – A European Journal. – 1997. – V.3. – P. 1557-1562.
8. Ferey G. The new microporous compounds and their design / G. Ferey // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC – Chemistry. – 1998. – V. 1. – P. 1-13.
9. Rao C.N.R. Supramolecular Organization and Materials Design / C.N.R. Rao, W. Jones // Cambridge University Press. – 2002. – P. 332-339.
10. Rao C.N.R. Metal Carboxylates with Open Architectures / C. N. R. Rao, Natarajan S., Vaidhyathan R. // Angewandte Chemie International Edition. – 2004. – V. 43. – P. 1466-1496.
11. Muller A. Supramolecular Inorganic Chemistry: Small Guests in Small and Large Hosts // A. Muller, H. Reuter, S. Dillinger // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1995. – V. 34. – P. 2328-2361.

12. Desiraju R. Supramolecular Synthons in Crystal Engineering—A New Organic Synthesis / R. Desiraju // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1995. – V. 34. – P. 2311-2327.
13. Zvilij P.Y. Structural chemistry of vanadium oxides with open frameworks / P.Y. Zvilij., M. S. Whittingham // *Acta Crystallographica Section B*. – 1999. – V. 55. – P. 627-663.
14. Hagrman P.J. Organic-Inorganic Hybrid Materials: From "Simple" Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides / P.J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1999. – V. 38. – P. 2638-2684.
15. Batten S.R. Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement / S.R. Batten, R. Robson // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1998. – V. 37. – P. 1460-1494.
16. Robson R. A net-based approach to coordination polymers / R. Robson // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 2000. Issue – 21. – P. 3735-3744.
17. Batten S.R. Topology of interpenetration / S.R. Batten // *CrystEngComm*. – 2001. – Issue – 18. – P. 1-7.
18. Ferey G. Microporous Solids: From Organically Templated Inorganic Skeletons to Hybrid Frameworks...Ecumenism in Chemistry / G. Ferey // *Chemistry of Materials*. – 2001. – V. 13. – P. 3084-3098.
19. Ferey G. Oxyfluorinated microporous compounds ULM-n: chemical parameters, structures and a proposed mechanism for their molecular tectonics / G. Ferey // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 1995. – V. 72. – P. 187-193.
20. Clearfield A. Recent advances in metal phosphonate chemistry / A. Clearfield // *Current Opinion Solid State Materials Science*. – 1996. – V. 1. – P. 268-278.
21. Mao J.G. Synthesis, characterization, and crystal structures of two new divalent metal complexes of N,N'-bis(phosphonomethyl)-1,10-diaza-18-crown-6: a

hydrogen-bonded 1D array and a 3D network with a large channel / J.G. Mao, Z. Wang, A. Clearfield // *Inorganic Chemistry*. – 2002. – V. 41. – P. 3713-3720.

22. Eddaoudi M. Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks / M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi // *Accounts of Chemical Research*. – 2001. – V. 34. – P. 319-330.

23. Eddaoudi M. Geometric requirements and examples of important structures in the assembly of square building block / M. Eddaoudi, J. Kim, D. Vodak, A. Sudik, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2002. – V. 99. – P. 4900-49004.

24. Li H. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework / H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi // *Nature*. – 1999. – V. 402. – P. 276-279.

25. Yaghi O.M. Conversion of Molecules and Clusters to Extended 3-D Cage and Channel Networks / O.M. Yaghi // *Inorganic and Metal-Containing Polymeric Materials*. – 1996. – P. 219-228.

26. Yaghi O.M. Designing microporosity in coordination solids / O.M. Yaghi // *Modular Chemistry*. – 1997. – P. 663-670.

27. Wilkinson G. The synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds / G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty // *Comprehensive Coordination Chemistry*. – 1987. – V. 5.

28. Mehrotra R.C. Metal Carboxylates / R.C. Mehrotra, R. Bohra // *Academic Press*. – 1983. – P. 12-44

29. Liao Y. Synthesis and Magnetic Properties of 3-D $[\text{Ru}^{\text{II/III}}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (M = Cr, Fe, Co) / Y. Liao, W. W. Schum, S. Miller // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – V. 124. – P. 9336-9337.

30. Rao V.M. X-Ray crystal structures of some adducts of dimeric copper(II) acetate. Nature of the copper–copper interaction / V.M. Rao, D.N. Sathyanarayana, H. Manohar // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1983. – Issue – 10. – P. 2167-2173.

31. Davey G. Structures of diethylenetriaminecopper(II) cations. Part IV. Crystal structure of μ -formato-diethylenetriaminecopper(II) formate / G. Davey, F. S. Stephens // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1971. – Issue – 0. – P. 103-106.
32. Goldberg I. Thiourea coordination complexes of Pb(II) salts. IV. Irregular coordination in bis-(thiourea)lead(II) formate monohydrate $\text{Pb}(\text{HCOO})_2 \cdot [\text{Sc}(\text{NH}_2)_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / I. Goldberg, F. H. Herbstein // *Acta Crystallographica Section B*. – 1973. – V. 29. – P. 246-250.
33. Kiriyama R. The crystal structure of cupric formate tetrahydrate / R. Kiriyama, H. Ibamoto, K. Matuso // *Acta Crystallographica*. – 1954. – V. 7. – P. 482-483.
34. Kiriyama R. Dielectric Behavior of Hydrated Crystals. IV. Cupric Formate Tetrahydrate, $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / R. Kiriyama // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1962. – V. 35. – P. 1199-1205.
35. Stalhandske C. I. The Crystal Structure of Bismuth(III) Formate / C. I. Stalhandske // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1969. – V. 23. – P. 1525-1533.
36. Hatibarua J. A crystallographic study of the acetates of potassium, rubidium and caesium / J. Hatibarua, G. S. Parry // *Acta Crystallographica Section B*. – 1972. – V. 28. – P. 3099- 3100.
37. Kozlevkar B. Copper (II) carboxylates – synthesis, structure and biological activity. IV. Fatty acid copper (II) carboxylates with urea / B. Kozlevkar, Lah S. Makuc, P. Segedin, F. Pohleven // *Acta Chimica Slovenica*. – 2000. – V. 43. – P. 421-434.
38. Morosin B. Structural and e.p.r. search for exchange striction in pyrazine copper acetate / B. Morosin, R.C. Hughes, Z.G. Soos // *Acta Crystallographica Section B*. – 1975. – V. 31. – P. 762-770.
39. Pickardt V.J. Struktur von catena- μ -(Hexa-methylentetramin-N,N')-[tetra- μ -acetato-dikupfer(II)] / V.J. Pickardt // *Acta Crystallographica Section B*. – 1981. – V. 37. – P. 1753-1756.

40. Koo B.K. Synthesis, crystal structure, and characterization of copper(II) acetate complex / B.K. Koo // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2001. – V. 22. – P. 113-116.
41. Fiscus J.E. Three unique coordination geometries involving 1,2-dimethoxy-4,5-bis(2-pyridylethynyl)benzene / J.E. Fiscus, S. Shotwell, R.C. Layland, M.D. Smith, H.C. zur Loye, U.H.F. Bunz. *Chemical Communications*. – 2001. – Issue – 24. – P. 2674-2675.
42. Batten S.R. An alternative to interpenetration whereby nets with large windows may achieve satisfactory space filling / S.R. Batten, B.F. Hoskins, B. Moubaraki, K.S. Murray, R. Robson // *Chemical Communications*. – 2000. – Issue – 13. – P. 1095-1096.
43. Cotton F.A. A two-dimensional polymer formed by TCNE and dirhodium tetra(trifluoroacetate) / F. A. Cotton, Y. Kim, J. Am // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – V. 115. – P. 8511-8512.
44. Dong G. Novel three-dimensional framework based on Ba₉ cores involving unprecedented $\mu_5\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-acetate}$ anions / G. Dong, Z. Bing-guang, D.C. Ying, P.Ke-liang, M.Qing-jin // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 2002. – Issue – 20. – P. 3783-3784.
45. Legendziewicz J. Spectroscopy and magnetism of polymeric Ln(CCl₃COO)₃·2H₂O and their heteronuclear Ln₂Cu(CCl₃COO)₈·6 H₂O analogues (Ln=Sm, Gd) // J. Legendziewicz, M. Borzechowska, G. Oczko, G. Meyer // *New Journal of Chemistry*. – 2000. – V. 24. – Issue – 1. – P. 53-59.
46. Kutlu I. Synthesis and crystal structure of the heteronuclear chain trichloroacetate CuNd₂(Cl₃CCOO)₈·6H₂O // I. Kutlu, G. Meyer, G. Oczko, J. Legendziewicz // *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. – 1997. – V. 34. – P. 231-238.
47. Legendziewicz J. Spectroscopy studies of lanthanide trichloroacetate single crystals / J. Legendziewicz, G. Oczko, G. Meyer // *Polyhedron*. – 1991. – V. 10. – P. 1921-1928.

48. Bryant R.G. Carbon-13 CP/MAS NMR and crystallographic investigations of the structure and solid-state transformations of lead(II) acetate trihydrate / R.G. Bryant, V.P. Chacko, M.C. Etter // *Inorganic Chemistry*. – 1984. – V. 23. – P. 3580-3584.
49. Laget Y. Hybrid organic-inorganic layered compounds prepared by anion exchange reaction: correlation between structure and magnetic properties / Y. Laget, C. Hornick, M. Drillon // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – V. 9. – P. 169-174.
50. Yamanaka S. Anion exchange reactions in layered basic copper salts / S. Yamanaka, T. Sako, K. Seki, M. Hattori // *Solid State Ionics*. – 1992. – Part 1. – P. 527-533.
51. Yamanaka S. Anion-Exchange in Basic Copper Acetate / S. Yamanaka, T. Sako, M. Hattori // *Chemistry Letters*. – 1989. – V. 18. – P. 1869-1872.
52. Kuhlman R. An Extended Solid from the Solvothermal Decomposition of $\text{Co}(\text{Acac})_3$: Structure and Characterization of $\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / R. Kuhlman, G. L. Schimek, J.W. Kolis // *Inorganic Chemistry*. – 1999. – V. 1. – P. 194-196.
53. Koval I.A. Century-Known Copper Salt $\text{Cu}(\text{OAc})(\text{OMe})$ Proven To Be a Unique Magnetic Lattice Composed of Tetranuclear Copper(II) Species with a Rare Binding Mode of the Acetate Anion / I.A. Koval, P. Gamez, O. Roubeau, W. L. Driessen, M. Lutz, A. L. Spek, J. Reedijk // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – V. 42. – P. 868-872.
54. Schmitt W. $[\text{Al}_{15}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_6(\mu\text{-OH})_{14}(\text{hpdt})_4]^{3-}$ —A New Al_{15} Aggregate Which Forms a Supramolecular Zeotype / W. Schmitt, E. Baissa, A. Mandel, C. E. Anson, A. K. Powell // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – V. 40. – P. 3577-3581.
55. Brammer L. Designing neutral coordination networks with the aid of hydrogen bond mimicry using silver(i) carboxylates / L. Brammer, M. D. Burgard,

M. D. Eddleston, C. S. Rodger, N.P. Rath, H. Adams // *CrystEngComm.* – 2002. - V. 4. – P. 239-248.

56. Brammer L. Silver(i) carboxylates: versatile inorganic analogs of carboxylic acids for supramolecular network formation Electronic supplementary information (ESI) available: synthesis, characterization and crystal data for 1–3; displacement ellipsoid plots; figures showing carboxylate coordination modes / L. Brammer, M.D. Burgard, C.S. Rodger, J.K. Swearingen, N.P. Rath // *Chemical Communications.* – 2001. – Issue – 23. – P. 2468-2469.

57. Rivas Juan C.M. Hydrogen bonding in substituted-ammonium salts of the tetracarbonylcobaltate(–I) anion: some insights into potential roles for transition metals in organometallic crystal engineering / Juan C.M. Rivas, L. Brammer // *Coordination Chemistry Reviews.* – 1999. – V.183. – P. 43-80.

58. Papaefstathiou G.S. An Inverted Metal-Organic Framework with Compartmentalized Cavities Constructed by Using an Organic Bridging Unit Derived from the Solid State // G.S. Papaefstathiou, L. R. MacGillvray // *Angewandte Chemie.* – 2002. – V. 114. – P. 2174-2177.

59. Zheng Y.Q. A Suberato-Pillared Mn(II) Coordination Polymer: Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of $Mn_2(H_2O)[O_2C(CH_2)_6CO_2]_2$ / Y.Q. Zheng, Z.P. Kong // *J Journal of Solid State Chemistry.* – 2002. – V. 166. – P. 279-284.

60. Hohn F. $Sr[C_2(COO)_2]$: The First Anhydrous Salt of Acetylenedicarboxylic Acid / F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz // *Chemistry – A European Journal.* – 2002. – V.8. – P. 4536-4541.

61. Sanchiz J. Ferromagnetic coupling in the malonato-bridged copper(ii) chains $[Cu(Im)_2(mal)]_n$ and $[Cu(2-MeIm)_2(mal)]_n$ (H_2mal = malonic acid, Im = imidazole and 2-MeIm = 2-methylimidazole) / J. Sanchiz, Y.R. Martin, C.R. Perez, A. Mederos, F. Lloret, M. Julve // *New Journal of Chemistry.* – 2002. – V. 26. – P. 1624-1628.

62. Michaelides A. Durch Succinatbrücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpfte Ag_4 -Cluster: Kristallstruktur von Succinatodisilber /

A. Michaelides, V. Kiritsis, S. Skoulika, A. Aubry // *Angewandte Chemie*. – 1993. – V. 105. – P. 1525-1526.

63. Benmerad B. Polymeric aqua-(glutarato)(hydrogen glutarato)-lanthanum(III) monohydrate / B. Benmerad, A.G. Laidoudi, F. Balegroune, H. Birkedal, G. Chapuis // *Acta Crystallographica Section C*. – 2000. – V. 56. – P. 789-792.

64. Benmerad B. Polymeric tetra-aqua-tris-(malonato)-dilanthanum(III) monohydrate / B. Benmerad, A.G. Laidoudi, G. Bernardinelli, F. Balegroune // *Acta Crystallographica Section C*. – 2000. – V. 56. – P. 321-323.

65. Brusau E.V. Seven-Coordinated Diaquasuccinatocadmium(II) Bidimensional Polymer: Crystal Structure and Vibrational and Thermal Behavior / E.V. Brusau, J.C. Pedregosa, G.E. Narda, G. Echeverria, G. Punte // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2000. – V. 153. – P.1-8.

66. Brusau E.V. Vibrational and Thermal Evidence of Coordinated Water and Carboxylate Groups in Crystalline Calcium Malonate Dihydrate / E.V. Brusau, G.E. Narda, J.C. Pedregosa, G. Echeverria, G. Punte // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1999. – V. 143. – P.174-181.

67. Rather B. A 3D metal-organic network, [Cu₂(glutarate)₂(4,4'-bipyridine)], that exhibits single-crystal to single-crystal dehydration and rehydration / B. Rather, M.J. Zaworotko // *Chemical Communications*. – 2003. – Issue – 7. – P.830-831.

68. Perles J. First high thermally stable organo–inorganic 3D polymer scandium derivative as a heterogeneous Lewis acid catalyst / J. Perles, M. Iglesias, C.R. Valero, N. Snejko // *Chemical Communications*. – 2003. – Issue – 3. – P. 346-347.

69. Fleck M. A contribution to the crystal chemistry of DL-malates / M. Fleck, L. Bohaty, E. Tillmanns // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2001. 2001. – V. 216. – P.633-645

70. Mukherjee P.S. A three component fully interlocked 3-D network: crystal structure and magnetic properties Electronic supplementary information

(ESI) available: magnetic results and further crystallographic details (atomic coordinates, bond distances and angles and hydrogen bonds) / P.S. Mukherjee, S. Dalai, G. Mostafa, E. Zangrando, T. H. Lu, G. Rogez, T. Mallah, N. R. Chaudhuri // *Chemical Communications*. – 2001. – Issue – 15. – P. 1346-1347.

71. Foreman M.R. St.-J. Synthesis and characterisation of polymeric and oligomeric lead(II) carboxylates / M.R. St.-J. Foreman, M. J. Plater, J. M. S. Skakle // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 2001. – Issue – 12. – P. 1897-1903.

72. Y.Q. Zheng. Syntheses, Crystal Structures, and Thermal Behavior of $\text{Co}(\text{phen})(\text{HL})_2$ and $[\text{Co}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{L}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ with $\text{H}_2\text{L} = \text{Pimelic Acid}$ / Y.Q. Zheng, J. L. Lin, Z. P. Kong // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2003. – V. 629. – P. 357-361.

73. Zheng Y.Q. A Hydrogen Adipato-bridged Copper(II) Coordination Polymer: $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{HL})]_2\text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{bpy} = 2, 2'$ -Bipyridine, $\text{H}_2\text{L} = \text{Adipic Acid}$) / Y. Q. Zheng, J.L. Lin // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2003. – V. 629. – P. 578-580.

74. Sun J. One-dimensional Cadmium(II) Coordination Polymers: Syntheses and Crystal Structures of $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$, and $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)$ / J. Sun, Y.Q. Zheng // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2003. – V. 629. – P. 1001-1006.

75. T. A. Bowden. Hydrothermal syntheses and crystal structures of three zinc succinates: $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-}\alpha$, $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-}\beta$ and $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2$ / T. A. Bowden, H. L. Milton, A. M. Z. Slawin, P. Lightfoot // *Dalton Transactions*. – 2003. – Issue – 5. – P. 936-939.

76. Forster P.M. Biphasic Solvothermal Synthesis: A New Approach for Hybrid Inorganic–Organic Materials / P.M. Forster, A. K. Cheetham // *Chemistry of Materials*. – 2002. – V. 14. – P. 17.20.

77. Chattopadhyay D. Synthesis and structural studies of tetraaquacopper(II) diaquabis(malonato)cuprate(II) / D. Chattopadhyay, S.K. Chattopadhyay, P. R. Lowe, C. H. Schwalbe, S.K. Mazumder, A. Rana, S. Ghosh //

Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1993. – Issue – 6. – P. 913-916.

78. de Muro I. G. Study of the $[\text{CaM}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [M = Mn, Fe or Co (n = 0) and Ni (n = 2)] systems: synthesis, structure, spectroscopic and magnetic properties / I. G. de Muro, M. Insausti, L. Lezama, M. K. Urriaga, M. I. Arriortua, T. Rojo // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 2000. – Issue – 19. – P. 3360-3364.

79. de Muro. I. G. Study of the Two-Dimensional $[\text{MM}'(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (M = Ba, Sr and M' = Cu, Mn) Systems: Synthesis, Structure, Magnetic Properties, and Thermal Decomposition / I. G. de Muro, F. A. Mautner, M. Insausti, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo // Inorganic Chemistry. – 1998. – V.37. – P. 3243-3251.

80. Insausti M. Thermal decomposition study of $[\text{MCu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ phases (M is Ca (n = 3), Sr and Ba (n = 4)) / M. Insausti, I. G. de Muro, L. Lorente, T. Rojo, E.H. Bocanegra, M.I. Arriortua // Thermochemica Acta. – 1996. – V. 287. – P. 81-90.

81. Cernak J. Preparation, structure and thermal properties of a zinc copper maleate precursor $\text{Cu}_{0.06}\text{Zn}_{0.94}\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / J. Cernak, J. Chomic, C. Kappenstein, F. Robert // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1997. – Issue – 17. – P. 2981-2986.

82. Burrows A. D. The influence of hydrogen bonding on the structure of zinc co-ordination polymers / A. D. Burrows, R. W. Harrington, M. F. Mahon, C. E. Price // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 2000. – Issue- 21. – P. 3845-3854.

83. Suresh E. Metal α , ω dicarboxylate complexes. 4. Effect of N-donor substitutions on the polymeric network in cobalt(II) hexanedioate complexes: synthesis and single crystal X-ray investigations / E. Suresh, M.M. Bhadbhade, K. Venkatasubramanian // Polyhedron. – 1999. – V.18. – P. 657-667.

84. Kurmoo M. Ferrimagnetism in dicarboxylate-bridged cobalt hydroxide layers / M. Kurmoo // Journal of Materials Chemistry. – 1999. – V.9. – Issue – 10. – P. 2595-298.

85. Whelan E. Non-polymeric molybdenum(ii) complexes of dicarboxylic acids: synthesis, structure and catalytic properties / E. Whelan, M. Devereux, M. McCann, V. McKee // *Chemical Communications*. – 1997. – Issue – 5. – P. 427-428.
86. Griffith E.A.H. Structure of di-aquasuccinatocadmium(II) hemihydrate / E.A.H. Griffith, N.G. Charles, E.L. Amma // *Acta Crystallographica Section B*. – 1982. – V. 38. – P. 262-264.
87. Chung K.H. Unusual six- and eight-coordinated cadmium(II) malonate complex: relevance to ^{113}Cd NMR probe of metal binding sites on metalloproteins / K.H. Chung, E. Hong, Y. Do, C.H. Moon // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1995. – Issue – 22. – P. 2333-2334.
88. Michaelides A. Crystal structure of silver(I) glutarate, a two-dimensional polynuclear coordination polymer / A. Michaelides, S. Skoulika, V. Kiritsis, A. Aubry // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1995. – Issue – 14. – P. 1415-1416.
89. Saadeh S.M. Structural and magnetic characterization of alternating AB chains of composition $[(\text{Cat})_2\{\text{MnIII}(\text{malonate})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\}[\text{MnIII}(\text{malonate})_2]]_n$ and $(\text{Cat})_2[[\text{MnIII}(\text{malonate})_2(\text{CH}_3\text{OH})][\text{MnIII}(\text{malonate})_2]]_n$ / S.M. Saadeh, K.L. Trojen, J.W. Kampf, W.E. Hatfield, V.L. Pecoraro // *Inorganic Chemistry*. – 1993. – V.32. – P. 3034-3040.
90. Glowiak T. Structure of di-aquatriglutaratodineodymium(III) dihydrate / T. Glowiak, J. Legendziewicz // *Acta Crystallographica Section C*. – 1986. – V.42. – P.1494-1496.
91. Guillou N. The first 3-D ferrimagnetic nickel fumarate with an open framework: $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_2\text{H}_2-\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // N. Guillou, S. Pastre, C. Livage, G. Ferey // *Chemical Communications*. – 2002. – Issue – 20. – P. 2358-2359.
92. Livage C. Hydrothermal versus Nonhydrothermal Synthesis for the Preparation of Organic–Inorganic Solids: The Example of Cobalt(II) Succinate /

C. Livage, C. Egger, G. Ferey // *Chemistry of Materials*. – 2001. -V. 13. – P. 410-414.

93. Livage C. Hybrid Open Networks (MIL 16): Synthesis, Crystal Structure, and Ferrimagnetism of $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a New Layered Cobalt(II) Carboxylate with 14-Membered Ring Channel / C. Livage, C. Egger, G. Ferey // *Chemistry of Materials*. – 1999. – V. 11. – P. 1546-1550.

94. Serpaggi F. Hybrid open frameworks (MIL-n). Part 4 Synthesis and crystal structure of MIL-8, a series of lanthanide glutarates with an open framework, $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // F. Serpaggi, G. Ferey // *Journal of Materials Chemistry*. – 1998. – Issue – 12. – P. 2737-2741.

95. C. Livage. Hybrid open frameworks (MIL-n). Part 5 Synthesis and crystal structure of MIL-9: a new three-dimensional ferrimagnetic cobalt(II) carboxylate with a two-dimensional array of edge-sharing Co octahedra with 12-membered rings / C. Livage, C. Egger, M. Nogues, G. Ferey // *Journal of Materials Chemistry*. – 1998. – V. 8. – P. 2743-2747.

96. Serpaggi F. Luminescence Spectroscopy and Crystal Field Simulations of Europium Propylenediphosphonate $\text{EuH}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3]$ and Europium Glutarate $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / F. Serpaggi, G. Ferey, E.A. Fidancev // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1999. – V. 148. – P. 347-352.

97. Serpaggi F. Dehydration and Rehydration Processes in Microporous Rare-Earth Dicarboxylates: A Study by Thermogravimetry, Thermodiffractometry and Optical Spectroscopy / F. Serpaggi, T. Luxbacher, A. K. Cheetham, G. Ferey // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1999. – V. 145. – P. 580-586.

98. F. Serpaggi. Hybrid open frameworks (MIL-n): synthesis and crystal structure of MIL-17 — a rare-earth dicarboxylate with a relatively open framework, $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / F. Serpaggi, G. Ferey // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 1999. – V.32. – P. 311-318.

99. Vaidhyanathan R. Open-Framework Cadmium Succinates of Different Dimensionalities / R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao // *Inorganic Chemistry*. – 2002. – V.41. – P. 5226-5234.

100. Vaidhyanathan R. Open-Framework Cadmium Succinates with Interpenetrating Frameworks Formed by Tetrahedral $[\text{ClCd}_4\text{O}_{24}]$ and $[\text{BrCd}_4\text{O}_{24}]$ Clusters / R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C.N.R. Rao // *Crystal Growth Design*. – 2003. – V. 3. – P. 47-51.
101. Franzosini P. Thermodynamic and transport properties of organic salts / P. Franzosini, M. Sanesi // *International Union of Pure and Applied Chemistry*. – 1980.
102. Huong Bui L. Lithium C1-C12 n-Alkanoates: Thermal Behavior from -30°C to 600°C / L. Huong Bui, A. De Klerk // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2013. – V. 58. – P. 1039-1049.
103. Huong Bui L. Thermal behavior of potassium C1-C12 n-alkanoates and its relevance to Fisher-Tropsch // L. Huong Bui, A. De Klerk // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2014. – V. 59. – P. 400-411.
104. Franzosini P. Thermophysics of metal alkanoates II. Heat capacities and thermodynamic properties of sodium propanoate / P. Franzosini, E.F. Westrum Jr, W.A. Plautz // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1983. – V. 15. – P. 609-618.
105. Franzosini P. Thermophysics of metal alkanoates III. Heat capacities and thermodynamic properties of lithium and potassium propanoates / P. Franzosini, E.F. Westrum Jr, W.A. Plautz // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1984. – V. 16. – P. 81-90. – 2006. – V. 86. – P. 417-424.
106. Randhawa B.S. A comparative study on the thermal decomposition of some transition metal carboxylates / B.S. Randhawa, K. Gandotra // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 1968. – V. 2370. – P. 327-336.
107. Mehrotra K.N. A Study of the Physical Properties of Lithiums Soaps in Water Miscible Alcohols / K.N. Mehrotra, S.C. Bhargav // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 2005. – V. 85. – P. 417-424.
108. Malik A.-S. Mesostructured iron and manganese oxides / A.-S.Malik, M.J. Duncan, P. G. Bruce // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – V. 13. – P. 2123-2126.

109. V.E. Henrich. *The Surface Science of Metal Oxides* / V.E. Henrich, P.A. Cox // Cambridge University Press. – 1994.
110. Dollimore D. Differential thermal analysis study of various oxalates in oxygen and nitrogen / D. Dollimore, D. L. Griffiths // *Journal of Thermal Analysis*. – 1970. – V. 2. – P. 229-250.
111. Mehrotra R.C. *Metal Carboxylates* / R.C. Mehrotra, R. Bohra // Academic Press. – 1983. – P. 52-80
112. Höhne G.W.H. *Differential scanning calorimetry* / G.W.H. Höhne W. F Hemminger, H.-J. Flammersheim // Springer Berlin, Heidelberg. – 2003.
113. Silverstein R.M. *Spectrometric identification of organic compounds* / R.M Silverstein, G.C. Bassler; T.C. Morrill // John Wiley & Sons, New York. – 1981.
114. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic coordination compounds Part B* / K. Nakamoto // John Wiley & Sons, New York. - 2008
115. Bonner L. *The Infra-Red Absorption Spectra of the Double and Single Molecules of Formic Vibration Spectra and Molecular Structure IV. Acid* / L. Bonner, R. Hofstadter // *The Journal of Chemical Physics*. – 1938. – V. 6. – P. 531-534.
116. Chapman D. *The Infrared Spectra of Liquid and Solid Formic acid* / D. Chapman // *Journal of the Chemical Societ*. – 1956. – V. 48. – P. 225-229 .
117. Colthup N. B. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy* / N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley // Academic Press: Boston. – 1990. – P. 290-315.
118. Szymanski H.A. *Infrared band handbook* / H.A. Szymanski, R.E. Erickson // Plenum Press: New York. – 1970. – V. 2.
119. Lomer T.R. *A new crystalline form of lauric acid* / T.R. Lomer, R. M. Spanswick // *Acta Crystallographica*. – 1961. – V.14. – P. 312-313.
120. Lomer T.R. *The crystal and molecular structure of lauric acid (form A)* / T.R. Lomer // *Acta Crystallographica*. – 1963. – V. 16. – P. 984-988.

121. Goto M. The Crystal Structure of the B'-Form of Heptadecanoic Acid / M. Goto, E. Asada // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1984. – V. 57. – P. 1145-1146.
122. Boese R. The Melting Point Alternation in the Short-Chain n-Alkanes: Single-Crystal X-Ray Analyses of Propane at 30 K and of n-Butane to n-Nonane at 90 K / R. Boese, H.-C. Weiss, D. Blasler // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1999. – V. 38. – P. 988-992.
123. Thalladi V.R. The Melting Point Alternation in α,ω -Alkanediols and α,ω -Alkanediamines: Interplay between Hydrogen Bonding and Hydrophobic Interactions / V.R. Thalladi, R. Boese, H.-C. Weiss // *Angewandte Chemie International Edition*. . – 2000. – V. 39 . – P. 918-922.
124. Hantzsch A. Die Chromoisomerie Der P-Dioxy-Terephthalsaure Derivate Als Phenol-Enol-Isomerie / A. Hantzsch // *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. – 1915. – V. 48. – P. 797-816.
125. Nakamoto K. Stretching Frequencies as a Function of Distances in Hydrogen Bonds / K. Nakamoto, M. Margoshes, R.E. Rundle // *Journal of the American Chemical Society*. – 1955. – V. 77. – P. 6480-6486.
126. Schleyer P.V.R. Comparison of Covalently Bonded Electronegative Atoms as Proton Acceptor Groups in Hydrogen Bonding / P.V.R. Schleyer, R. West // *Journal of the American Chemical Society*. – 1959. – V. 81. – P. 3164-3165.
127. Metrangolo P. Metal-Bound Halogen Atoms in Crystal Engineering / P. Metrangolo, G. Resnati // *Chemical Communications journal*. – 2013. – V. 49. – P. 1783-1785.
128. Metrangolo P. Halogen Bonding. Fundamentals and Applications / P. Metrangolo, G. Resnati // *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*. – 2008.
129. Murray J.S. Expansion of the σ -Hole Concept / J.S. Murray, P. Lane, P.J. Politzer // *Journal of Molecular Modeling*. – 2009. – V. 15. – P. 723-729.
130. Politzer P. Halogen Bonding and Other σ -Hole Interactions: A Perspective / P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15. – P. 11178-11189.

131. Project No. 2009-032-1-100. Categorizing Halogen Bonding and Other Noncovalent Interactions Involving Halogen Atoms. *Chem. Int.* 2010, 32, 20–21. http://www.iupac.org/publications/ci/2010/3202/pp1_2009-032-1-100.html.
132. Desiraju G.R. Definition of the Halogen Bond (IUPAC Recommendations 2013) / G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo, A.C. Legon, et. all // *Pure and Applied Chemistry*. – 2013. – V. 85. -P. 1711-1713.
133. Metrangolo P. Halogen Bonding: A Paradigm in Supramolecular Chemistry / P. Metrangolo, G. Resnati // *Chemistry – A European Journal*. – 2001. – V. 7. – P. 2511-2519.
134. Colin M.M. Mémoire sur les Combinaisons de l'Iode avec les Substances Végétales et. Animales / M.M. Colin, Gaultier de Claubry, H. Sur L // *Annales de Chimie*. – 1814. – V. 90. – P. 87-100.
135. Colin M. Note Sur Quelques Combinaisons de L'iode / M. Colin // *Annales de Chimie*. – 1814. – V. 91. -P. 252-272.
136. Mulliken R.S. Structures of Complexes Formed by Halogen Molecules with Aromatic and with Oxygenated Solvents / R.S. Mulliken // *Journal of the American Chemical Society*. – 1950. – V. 72. – P. 600-60.
137. Pelletier P. Sur Un Nouvel Alkali Végétal (la Strychine) Trouvé Dans La Fève de Saint-Ignace, La Noix Vomique Etc. / P. Pelletier, J. Caventou // *Annales de Chimie et de Physique*. – 1819. – V. 10. – P. 142-177.
138. Svensson P.H. Synthesis, Structure, and Bonding in Polyiodide and Metal Iodide-Iodine Systems / P.H. Svensson, L. Kloo // *Chemical Reviews*. – 2003. – V. 103. – P. 1649-1684.
139. Jörgensen S.M. Ueber Einige Anorganische Superjodide / S.M. Jörgensen // *Journal für praktische Chemie*. – 1870. – V.2. – P. 347-360.
140. Rhoussopoulos O. Einwirkung von Chinolin Auf Chloroform Und Jodoform / O. Rhoussopoulos // *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. – 1883. – V.16. – P. 202-203.
141. Remsen I. Action of the Halogens on the Methylamines / I. Remsen, J.F. Norris // *Journal of the American Chemical Society*. – 1896. – V. 18. -P. 90-95.

142. Ault B.S. Matrix Reactions of Alkali Metal Fluoride Molecules with Fluorine. Infrared and Raman Spectra of the Trifluoride Ion in the $M^+F_3^-$ Species / B.S. Ault, L.J. Andrews // *Journal of the American Chemical Society*. – 1976. – V. 98. – P. 1591-1593.
143. Riedel S. Polyfluoride Anions, a Matrix-Isolation and Quantum-Chemical Investigation / S. Riedel, T. Köchner, X.Wang, L. Andrews // *Inorganic Chemistry*. – 2010. -V. 49. -P. 7156-7164.
144. Legon A.C. Prereactive Complexes of Dihalogens XY with Lewis Bases B in the Gas Phase: A Systematic Case for the Halogen Analogue $B \cdots XY$ of the Hydrogen Bond $B \cdots HX$ / A.C. Legon // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1999. – V. 38. – P. 2686-2714.
145. Metrangolo P. Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry / P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, et.all // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – V. 47. – P. 6114-6127.
146. Politzer P. Halogen Bonding: An Electrostatically-Driven Highly Directional Noncovalent Interaction / P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – V. 12. – P. 7748-7757.
147. Parisini E. Halogen Bonding in Halocarbon-Protein Complexes: A Structural Survey / E. Parisini, P. Metrangolo, T. Pilati, et.all // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – V. 40. – P. 2267-2278.
148. Cardillo P. The $N \cdots I$ Intermolecular Interaction as a General Protocol for the Formation of Perfluorocarbon-Hydrocarbon Supramolecular Architectures / Cardillo P., E. Corradi, A. Lunghi, et.all // *Tetrahedron*. – 2000. – V. 56. – P. 5535-5550.
149. Metrangolo P. Fluorine-Centered Halogen Bonding: A Factor in Recognition Phenomena and Reactivity / P. Metrangolo, J.S. Murray, T. Pilati, et.all // *Crystal Growth & Design*. – 2011. – V.11. – P. 4238-4246.
150. Cametti M. The Fluorous Effect in Biomolecular Application / M. Cametti, B. Crousse, P. Metrangolo, et all // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – V.41. – P. 31-42.

151. Burdeniuc J. Amine Charge Transfer Complexes of Perfluoroalkanes and an Application to Poly(tetrafluoroethylene) Surface Functionalization / J. Burdeniuc, M. Sanford, R.H.J. Crabtree // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 1998. – V.91. – P. 49-54.
152. Hassel O. The Structure of Bromine 1,4-Dioxanate // O. Hassel, J. Hvoslef // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1954. – V.8. – P. 873.
153. Hassel O. Direct Structural Evidence for Weak Charge-Transfer Bonds in Solids Containing Chemically Saturated Molecules / O. Hassel, C. Romming // *Quarterly Reviews, Chemical Society*. – 1962. – V.16. – P. 1-18.
154. Kreno L.E. Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors / L. E. Kreno, K. Leong, K.F Omar et al. // *Chemical Review*. – 2012. – V.112, N 2. – P. 1105-1125.
155. Tung W. Application of QD-MOF composites for photocatalysis: Energy production and environmental remediation / W. Tung, L. Xiaojuan, L. Yang, M. Cheng et al. // *Coordination Chemistry*. – 2020. – V.40. – P. 202-219.
156. Chen L. The function of metal–organic frameworks in the application of MOF-based composites /, X. Zhang, X. Cheng, Z. Xie et al. // *Nanoscale Advances*. – 2020. – V.2. – P. 2628-2647.
157. Wang S. Metal–Organic Framework Nanoparticles / C.M. McGuirk, A. Aquino, J.A. Mason et al. // *Advanced Materials*. – 2018. – V.30, N 37. – P. 1106-1126.
158. Rangnekar N. Zeolite membranes – a review and comparison with MOFs / N. Rangnekar, N. Mittal, B. Elyassi, J.Caro et al. // *Royal Society of Chemistry*. – 2015. – V.44. – P.7128-7154.
159. Li H. Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks / H. Li, K. Wang, Y. Sun et al. // *Materials Today*. – 2018. – V.21, N 2. – P. 108-121.
160. Li H. Porous metal-organic frameworks for gas storage and separation: Status and challenges / H. Li, L. Libo, L. Rui-Biao // *EnergyChem*. – 2019. – V.1, N 1. – P.2011-2020

161. Daglar H. Effect of Metal–Organic Framework (MOF) Database Selection on the Assessment of Gas Storage and Separation Potentials of MOFs / H. Daglar, H.C. Gulbakan, G.Avci // *A journal of the German Chemical Society*. – 2021. – V. 60, N 14. – P. 7828-7834.
162. Lawson H.D. Metal–Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective / H.D. Lawson, S.P. Walton, C. Chan // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – V. 13, N 6. – P. 7004-7020.
163. Furukawa H. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks / H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, et al. // *Science*. – 2010. – V. 329. – P.424-428.
164. Wen M. Metal–organic framework-based nanomaterials for adsorption and photocatalytic degradation of gaseous pollutants: recent progress and challenges / M. Wen, G. Li, H. Lui et al. // *Environmental Science: Nano*. – 2018. – V.6, N 4. – P.1006-1025.
165. Qian X. Recent Developments in Polydiacetylene-Based Sensors / X.Qian, B. Stadler // *Chemistry of materials*. – 2019. – V.31, N 4. – P.1196-1222.
166. Meili D. Improving MOF stability: approaches and applications / D. Meili, C. Xuechao // *Chemical Science*. – 2019. – V.10. – P. 10209-10230.
167. Furukawa H. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks / H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, et.al. // *Science*. – 2013. – V. 341. – P. 974-986.
168. Yaghi O.M. Reticular Synthesis and the Design of New Materials / O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig et.al // *Nature*. – 2003. – V.423. – P. 705-714.
169. Kitagawa S. Functional Porous Coordination Polymers / S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – V. 43. – P. 2334-2375.
170. Kim C. R. Inorganic Nanoparticles in Porous Coordination Polymers / C. R. Kim, T. Uemura, S. Kitagawa // *Chemical Society Reviews*. – 2016. – V.45. – P. 3828-3845.

171. Wang Z. Postsynthetic Modification of Metal- Organic Frameworks / Z. Wang, S.M. Cohen // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – V.38. – P.1315-1329.
172. Furukawa H. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Framework / H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani et.al // *Science*. – 2010. – V. 329. – P. 424-428.
173. Silva P. Multifunctional Metal-Organic Frameworks: from Academia to Industrial Applications / P. Silva, S.M.F. Vilela, J.P.C. Tome, F.A. Almeida Paz // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – V. 44. – P. 6774-6803.
174. Fujita M. Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine / M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura et.al // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – V. 116. – P. 1151-1152.
175. Farha O.K. Metal-Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? / O.K. Farha, I. Eryazici, N.C. Jeong, B.G. Hauser et.al // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V.134. – P. 15016-15021.
176. Wang C. Hydrolysis of Ammonia-Borane Over Ni/ZIF-8 Nanocatalyst: High Efficiency, Mechanism, and Controlled Hydrogen Release / C. Wang, J. Tuminetti, Z. Wang, C. Zhang et.al // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – V.139. – P. 11610-11615.
177. Liu P. Photochemical Route for Synthesizing Atomically Dispersed Palladium Catalysts / P. Liu, Y. Zhao, R. Qin, S. Mo et.al // *Science*. – 2016. – V. 352. – P. 797-801.
178. Laborda F. Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A Powerful Tool for Nanoanalysis / F. Laborda, E. Bolea, J. Jiménez-Lamana // *Analytical Chemistry*. – 2014. – V. 86. – P. 2270-2278.
179. Renaud G. Probing Surface and Interface Morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering / G. Renaud, R. Lazzari, F.Leroy // *Surface Science Reports*. – 2009. – V. 64. – P. 255-380.

180. Pienack N. In-Situ Monitoring of the Formation of Crystalline Solids / N. Pienack, W.Bensch // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – V. 50. – P. 2014-2034.
181. Suchanek W.L. Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions / W.L. Suchanek, M.M. Lencka, R.E Riman // *Hydrothermal synthesis of ceramic material*. – 2004. – P. 717-744.
182. Adair J.H. Submicron electroceramics powder by hydrothermal synthesis / J.H. Adair, E. Suvaci // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. – 2003. – P. 8933-8937.
183. Adair J.H. Surface and colloid chemistry / J.H. Adair, E. Suvaci, J. Sindel // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. – 2001. – P. 1-10.
184. Li J. Synthesis of nanoparticles via solvothermal and hydrothermal methods / J. Li, Q. Wu, J. Wu // *Handbook of Nanoparticles*. Springer International Publishing. – 2015. – P. 1-28.
185. Aciksari C. The role of cation concentration on particle formation mechanism during hydrothermal synthesis of nanosize tin oxide (SnO_2) / C. Aciksari, I.G. Tuncolu, E. Suvaci et al. // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2016. – V.52. – P. 60-71.
186. М.А. Полозов. Особенности термолиза малеатов Cu и La / М.А.Полозов, С. А. Найферт, В.В. Полозова, Д. А. Жеребцов, Ч.П. Сактхидхаран, С. В. Мерзлов, В. В. Авдин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2019. – Т. 11, №2. – С. 39–48.
187. М.А. Полозов. Особенности термолиза малеатов Li, Na и Cd / М.А. Полозов, В.В. Полозова, С.А. Найферт, Д.А. Жеребцов, Ч. П. Сактхидхаран, С.В. Таскаев, С. В. Мерзлов, В. В. Авдин // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94, №7. – С. 981–988.
188. Д.А. Жеребцов. 2,4,6-триiod-3-аминобензоатные комплексы никеля: синтез, строение и особенности нековалентных взаимодействий в твердом теле / Д.А. Жеребцов, В.В. Шарутин, М.А.Полозов, С.А.Найферт, К.

Раджакумар, С.А. Адонин, А.А. Осипов, А.И. Луценко // Журнал структурной химии. – 2022. – Т. 63, №11. – С. 1–6.

189. Д.А. Жеребцов. Галогенные связи в трииодаминобензоатах азотистых оснований / Д.А. Жеребцов, В.В. Шарутин, С.А. Найферт, К. Раджакумар, С.А. Адонин, М.А. Полозов, А.А. Осипов, А.И. Луценко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2024. – Т. 16, №1. – С. 143–154

190. Д.А. Жеребцов. Об использовании синхронного термоанализатора NETZSCH 449 JUPITER для определения точки кипения веществ / Д.А. Жеребцов, Д.С. Толстогузов, А.В. Буланова, В.В. Авдин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия» – 2023. – Т. 15, №2. – С. 133–146.

191. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин // Химия. – 1977. – С. 180, 223.