Закономерности свойств металлорганических каркасов: Периодическая Система Д.И. Менделеева в действии*

Л.М. Кустов, А.И. Куделин, В.И. Исаева

Настоящий мини-обзор дает анализ структуры металлорганических каркасов с позиций Периодического закона химических элементов Д.И. Менделеева. В настоящее время синтезировано 69 666 соединений таких координационных полимеров, которые содержат 78 элементов Периодической таблицы и структура которых установлена.

Ключевые слова: Периодический закон элементов Д.И. Менделеева, металлорганические каркасы, координационные полимеры, структура.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 18-29-19126 и 19-03-00930).

Введение

Металлоорганические каркасные структуры (metal organic frameworks, MOFs), которые представляют лишь часть огромного многообразия координационных полимеров, буквально «ворвались» в современную химию. Ведь еще 20 лет назад не существовало такого термина и этого теперь весьма обширного класса, если не сказать «царства», как в биологии, соединений. Это периодические решетки, построенные из неорганических единиц (как правило, ионы металлов) и органических линкеров, соединяющих неорганические структурные единицы [1]. По сути, МОГ представляет собой органический цеолит (*puc. 1*).

Напомним, что цеолиты были открыты в XVIII веке, первые синтетические цеолиты появились в 1950–1960-х годах, и до сих пор их число не превышает 250 (*Database of Zeolite Structures*, http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php), при том что на практике используется не более 10 структур. Первая работа по МОГ была опубликована в 1989 году, а термин МОГ был предложен Омаром Ягхи (O. Yaghi) в 1995 году [1].

Начиная с 2000–2002 года публикации по этим материалам растут как лавина, и сейчас их уже насчитывается около 70 000, хотя возможное число комбинаций неорганических единиц и органических линкеров может быть оценено как 10²⁰, то есть ограничено только человеческим воображением. Это просто целая вселенная, которая растет и расширяется.

Отметим, что металлоорганические каркасы могут быть одномерными, двумерными и трехмерными (пористыми), причем их удельная поверхность (условная) может достигать 5000-10000 м²/г, а объем пор – 2–3 см³/г, это на порядок больше, чем соответствующие величины для цеолитов (500-600 м²/г, 0.3-0.4 см³/г). Столь же безграничны и области их применения. Помимо уже хорошо изученных (катализ, адсорбенты, сенсоры, мембраны) исследуются и совершенно нетрадиционные области (нелинейная оптика, хранение запахов, средства доставки лекарств и пр.), которые, впрочем, практически сразу становятся традиционными для этих материалов [1].

Периодичность свойств металлоорганических каркасных структур

В результате вариативности состава и методологии синтеза МОF стало возможным синтезировать самые разнообразные структуры, и в настоящее время известны каркасы, содержащие 78 элементов из Периодической таблицы Д.И. Менде-



КУСТОВ Леонид Модестович профессор, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН



КУДЕЛИН Антон Игоревич Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова



ИСАЕВА Вера Ильинична Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
¹ H																	² He
³ Li	⁴ Be											5 B	⁶ C	7 N	⁸ O	9 F	¹⁰ Ne
¹¹ Na	¹² Mg											¹³ AI	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar
¹⁹ K	20 Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	27 Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	47 Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	54 Xe
⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	57 La	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	76 Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	Hg	⁸¹ TI	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
⁸⁷ Fr	Ra Ra	⁸⁹ Ac	¹⁰⁴ Rf	¹⁰⁵ Db	¹⁰⁶ Sg	¹⁰⁷ Bh	¹⁰⁸ Hs	¹⁰⁹ Mt	¹¹⁰ Ds	¹¹¹ Rg	¹¹² Cn	¹¹³ Nh	114 FI	¹¹⁵ Mc	116 LV	¹¹⁷ Ts	¹¹⁸ Og
			58 Ce	⁵⁹ Pr	Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	Eu	Gd	65 Tb	66 Dy	Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu	
			⁹⁰ Th	91 Pa	⁹² U	93 Np	⁹⁴ Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	⁹⁸ Cf	99 Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr	

Рис. 1. Элементы Периодической Таблицы Д.И. Менделеева, с которыми синтезированы металлоорганические каркасы (помечены красным цветом).

леева. Эти элементы помечены красным цветом на *рисунке* 1, на котором изображена Периодическая таблица элементов, входящих в состав МОF. Известна и широко используется база структур MOF (*Computation-Ready, Experimental Metal-Organic Frameworks Database*, CoRE-MOF, https://gregchung.github.io/CoRE-MOFs) [2, 3]. Отметим, что наибольшее число структур – более 90% всех описанных материалов – получено с такими элементами как Al, Cr, Eu и другие редкоземельные элементы, Fe, Mg, Ti, Zn, Zr.

Хотя до сих пор не проведено систематического анализа всего многообразия структур МОF, при сравнении групп материалов с одинаковой структурой, но с разными ионами металлов в их составе можно отметить отдельные примеры как периодичности изменения структурных параметров, так и влияния так называемого лантаноидного и актиноидного сжатия на структурные характеристики представителей МОF в полном соответствии с Периодическим законом Д.И. Менделеева и положением элементов в Периодической таблице элементов. Так, имидазоляты кадмия и ртути топологии dia-c [4], полученные из водных растворов ацетатов металлов, имидазола и аммиака, образуют кристаллы, имеющие элементарную ячейку группы *Pbca*, причем ее объем падает от кадмия к ртути, что можно объяснить лантаноидным сжатием.

Элементарные ячейки имидазолятов железа и марганца топологии mog [5], синтезированных из ферроцена или дикарбонилциклопентадиенила железа в случае железа, а также из декакарбонила димарганца в случае марганца, соответственно, имеют симметрию $P2_1/c$, и их объем уменьшается от марганца к железу, как и атомные радиусы этих элементов.

Можно сравнить структуры каркаса типа *MIL*-100, содержащие разные элементы – скандий [6], ванадий [7] и марганец [8]. Для этой кубической структуры *MIL*-100 (Fd-3m) можно показать зависимость размера ячейки от атомного радиуса. Ячейка *MIL*-100(Sc) имеет длину ребра 75.436 Å, *MIL*-100(V) – 73.0286 Å, *MIL*-100 (*Mn*) – 73.2990 Å, в то время как ковалентные радиусы атомов варьируются следующим образом: 1.44, 1.25 и 1.39 Å для скандия, ванадия и марганца, соответственно. Удельные площади поверхности этих материалов подчиняются той же тенденции: наибольшую удельную поверхность имеет *MIL*-100 (V) – 2320 м²/г, далее следует *MIL*-100 (*Mn*) – 1610 м²/г, а наименьшая величина наблюдается для *MIL*-100 (Sc) – варьируется от 1000 до 1400 м²/г. Это можно объяснить различной льюисовской кислотностью центров.

2,6-Нафталиндикарбоксилаты циркония и гафния, описанные в работе [9], синтезируют ультразвуковым способом, используя диметилформамид (ДМФА) в качестве растворителя смеси тетрахлорида металла, 2,6-нафталендикарбоновой и уксусной кислот. Полученные структуры имеют кубическую гранецентрированную ячейку (*Fm-3m*), причем параметр ячейки для обеих структур имеет одну и ту же величину, что можно объяснить лантаноидным сжатием оболочек гафния. Удельная площадь поверхности закономерно уменьшается от циркониевого МОF (1 399 м²/г) к гафниевому (1 097 м²/г) вследствие уменьшения льюисовской кислотности металлических центров.

Имеются также интересные данные для одной из наиболее хорошо изученных структур - UiO-66, которая содержала титан [10] (теоретическая работа), цирконий [11] и гафний [12]. На примере подобных терефталатных структур, образованных элементами IVB группы, можно продемонстрировать лантаноидное сжатие оболочек: если параметр кубической решетки F-43m для теоретически описанного UiO-66 (Ti) составляет 20.30 Å, то для UiO-66 (Zr) и UiO-66 (Hf) он имеет одинаковое значение 20.70 Å. Объемный модуль упругости и минимальный модуль сдвига для этих трех веществ имеют близкие значения, но тем не менее можно проследить закономерность: первый уменьшается с увеличением порядкового номера, а второй – растет. Этот феномен объясняется анизотропией механических свойств кубического кристалла и небольшим отличием в конфигурации металлических центров этих веществ. Удельная площадь поверхности падает с увеличением порядкового номера элемента, образующего МОҒ.

1,3,5-Бензолтрикарбоксилаты (ВТС) двухвалентных металлов с кубической структурой, включая производные хрома [13], молибдена [14], железа [15] и рутения [16] изоструктурны подробно изученному каркасу *HKUST-1* (*MOF-199*) и имеют пространственную группу *Fm-3m*. Изменения параметров решетки демонстрируют периодическую зависимость, а также сходство *d*-элементов: ребро куба элементарной ячейки для *Cr-BTC* составляет 26.714 Å, для *Fe-BTC* – 26.633 Å, для *Mo-BTC* – 27.179 Å, а для *Ru-BTC* – 26.634 Å. Таким образом, внутри группы при заполнении *d*-уровня и роста заряда ядра ячейка сжимается так же, как и при переходе к другому периоду, причем этот рост совсем небольшой, что показывает сходство элементов.

В случае каркаса *СРО-27* с ростом порядкового номера от марганца к кобальту и никелю [17] и да-

лее к железу [18] и меди [19] уменьшается объем элементарной ячейки вследствие уменьшения кристаллографического радиуса иона вместе с увеличением заряда ядра. Согласно правилу Ирвинга – Вильямса стабильность при замене координационной воды другими лигандами, в том числе газами, например водородом, увеличивается в том же ряду, что приводит к росту экспериментальных начальных изостерических энергий адсорбции. Удельная площадь поверхности, однако, снижается от марганца к меди.

Сравнение структурных параметров для серии каркасов MIL-96, содержащих элементы одной группы – алюминий [20], галлий (22), галлий синтезированных из нитратов алюминия, галлия, индия и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты сольвотермальным способом, также дает картину, полностью согласующуюся с законом периодического изменения свойств. Полученные кристаллы имели гексагональную сингонию и пространственную группу Р6_3/ттс, при этом объем элементарной ячейки увеличивается с увеличением атомной массы (номера) образующего каркас металла, равно как и размер кристаллитов. Термический распад структур происходит в интервале от 300 до 580 °С.

Аналогичные изменения наблюдаются и для другой структуры -*MIL-68* – с теми же элементами: алюминием, галлием и индием [23]. Координационные полимеры были приготовлены сольвотермальным методом, используя соли соответствующих металлов, терефталевую кислоту и ДМФА в качестве растворителя. Получены игольчатые кристаллиты длиной около 1.25 мкм для MIL-68 (Al), 2-5 мкм для MIL-68 (Ga) и 20-200 мкм для MIL-68 (In) орторомбической сингонии и пространственной группы Стст. Объем элементарной ячейки увеличивается с ростом порядкового номера образующего МОГ металла. Термостабильность структур приблизительно одинакова. Однако удельная площадь поверхности с атомным номером не коррелирует: 1051 м²/г для *MIL-68 (Al)*, 1117 м²/г для *MIL-68 (Ga)* и 746 м²/г для *MIL-68 (In)*.

Еще один пример зависимости структурных параметров решетки и других свойств металлөорганических каркасов для ряда катионов Ша группы получен для производных каркаса типа MIL-122. Гидротермальным способом из нитратов соответствующих металлов получены изоструктурные 1,4,5,8-нафталинтетракарбоксилаты алюминия, галлия и индия типа MIL-122 моноклинной симметрии, пространственная группа Р2_1/с [24]. Структура представляет собой бесконечные цепи октаэдрически координированных катионов, соединенных через тетракарбоксилатные лиганды. Объемы элементарных ячеек растут с увеличением атомного номера. При этом с увеличением атомного номера уменьшается размер кристаллитов: 2000-4000 нм для MIL-122(Al), 500-1000 нм для MIL-122(Ga) и 100-200 нм для MIL-122(In). Эти структуры похожи на ранее синтезированные орторомбические MIL-122(Mn) и MIL-122(Zn), но мостиковая молекула H₂O заменена на µ₂-гидроксогруппу. В то же время термостабильность каркаса от порядкового номера атома металла не зависит: наибольшая термостабильность наблюдается для MIL-122(Ga), наименьшая - для *MIL-122(In)*.

Для серии металлюорганических каркасов со щелочными металлами *CD-MOF*, содержащих калий, рубидий и цезий [25], полученных из растворов, содержащих ионы щелочных металлов, а также гамма-циклодекстрин, в виде высокопористых кристаллов кубической морфологии и пространственной группы *I432*, длина связи металла с кислородом увеличивается с ростом атомной массы (порядкового номера элемента), хотя объем элементарной ячейки практически не изменяется. Кубический цезий-содержащий *CD-MOF-3* неустойчив к процессу активации, а *CD-MOF-1*, содержащий калий, имеет удельную площадь поверхности по БЭТ 1 220 м²/г, что несколько больше, чем для *CD-MOF-2* с рубидием (1 030 м²/г). В этом можно увидеть проявление периодических свойств элементов: энергия адсорбции для *CD-MOF-1* выше, так как электронные оболочки калия менее диффузны.

1,3,5-Бензолтрикарбоксилаты калия и рубидия получены в работе [26] сольвотермальным способом из нитратов металлов и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты в среде ДМФА с добавкой фторида аммония. Эти каркасы кристаллизуются в моноклинной решетке с пространственной группой $P2_1/c$, причем объем элементарной ячейки увеличивается от калия (955.6 Å³) к рубидию (1 007.8 Å³). ИК-спектры и термостабильность этих материалов идентичны.

Работ по металлөорганическим каркасам радиоактивных элементов очень немного, однако и в описанных структурах можно надежно определить тенденции изменения структурных параметров и других свойств каркаса с положением элемента (металла) в Периодической таблице Д.И. Менделеева. Так, дифосфонаты тория и урана [27] были синтезированы гидротермальным способом из тетранитрата тория или гексагидрата нитрата уранила и 1,4-бензол-бис-фосфониевой кислоты с добавкой НF. Полученные изотипические структуры *Thbbp-2* и U4bbp имеют триклинную симметрию и кристаллизуются в пространственной группе Р-1, однако торий имеет ограниченное восьмигранное окружение из семи атомов кислорода, а уран - ограниченное тригонально-призматическое. Ячейка U4bbp меньше, чем Thbbp-2, что можно объяснить меньшим кристаллическим радиусом атома урана (актиноидное сжатие). В то же время ИК-спектры этих веществ аналогичны.

Огромное число структур МОГ синтезировано с использованием лантаноидов. Так, представительная серия лантанид-содержащих МОF семейства UCY [28] синтезирована из 5-(4-карбоксибензилиденамино)-изофталевой кислоты и нитратов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, получены моноклинные структуры с пространственной симметрией С2/с, металлические центры представлены двухъядерными металлсодержащими структурами. Объем элементарной ячейки уменьшается с первым заполнением *f*-уровня, затем, от европия к гольмию, растет. Магнитная восприимчивость увеличивается от гадолинийсодержащего UCY к гольмийсодержащему, достигая величины 24.09 см³/(моль-К), что связано с уменьшением плотностей состояний в магнитноизолированной двухъядерной структуре с ростом атомного номера. Отметим, что термостабильность всех полученных МОГ одинакова.

В статье [29] рассматривается тенденция к уменьшению объема тригональной элементарной ячейки структуры MIL-103 (симметрия R32), образованной лантанидами с лантана по гольмий и 1,3,5-бензол-*трис*-бензойной кисло на (НЗВТВ), с ростом атомного номера, при этом получается прямолинейная зависимость объема ячейки от атомного номера с коэффициентом корреляции R = 0.991. Термостабильность этих МОГ практически не изменяется при замене иона лантаноида в ячейке за исключением MIL-103(Ce), разложение которого начинается уже при 320 °С (около 400 °С для остальных каркасов). Измерения адсорбции дейтерированного ацетонитрила на MIL-103 (La), MIL-103 (Eu) и MIL-103 (Dy) методом ИК-спектроскопии в области колебания связи Ln-N полученных систем показали, что льюисовская кислотность металлических центров увеличивается с уменьшением ионного радиуса, как и предсказывает теория. Удельные площади поверхности всех исследованных MOF составляли примерно одинаковую величину – около 700 м²/г.

Бис-фенилдикарбоксилаты тербия, гольмия и эрбия [30] синтезированы из трехзарядных ионов тербия, гольмия и эрбия с 4,4'-бифенилдикарбоновой кислотой сольвотермальным способом. Они кристаллизуются в моноклинной ячейке симметрии C2/c, содержащей металл-кислородные строительные блоки пропеллерной (paddle-wheel) формы и ромбические каналы. Лантаноидное сжатие приводит к уменьшению объема ячейки Ho2bpdc3 по сравнению с Tb2bpdc3, однако ячейка Er2bpdc3 чуть больше, чем ячейка Ho2bpdc3. Люминесцентные свойства для всех трех MOF практически идентичны: полосы переходов отличаются только интенсивностью.

Изоморфные карбоксифосфонаты лантанидов Се, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, а также Y были синтезированы гидротермальным способом из (4-карбоксипиперидил)-*N*-метиленфосфониевой кислоты и хлорида соответствующего металла с добавлением NaOH для создания необходимого значения pH [31]. Материалы кристаллизуются в моноклинной ячейке пространственной группы P2_1/с, причем в ряду Pr–Nd–Sm–Eu, по мере заполнения *f*-оболочки, происходит уменьшение объема ячейки. При переходе от Eu к Gd ячейка увеличивается, что можно объяснить появлением *d*-электрона. ИК-спектры веществ схожи, так же как и термическая устойчивость.

Рассмотренные примеры периодичности свойств и зависимости параметров структуры металлоорга-

нического каркаса от размера иона металла и его положения в Периодической таблице Д.И. Менделеева, безусловно, не дают полной картины, и полный анализ данных потребует гораздо больших усилий и объема изложения. В то же время, несмотря на изобилие полученных структур (69 666 структур, включенных в базу CoRE-MOF), адекватный анализ затрудняется по меньшей мере тремя обстоятельствами:

1. Однотипные структуры (изоструктурные металлоорганические каркасы), содержащие металлы одного периода или одной группы, чаще всего получены разными исследователями и разными методами, иногда с использованием разных растворителей, молекулы которых остаются в порах каркаса, и структурные параметры не всегда можно сравнить.

2. Известно такое свойство металлоорганических каркасов, как «дыхание» ("breathing"), выражающееся в изменении параметров решетки, объема и диаметра пор и даже иногда пространственной группы при заполнении или удалении гостевых молекул, в качестве которых выступают молекулы растворителя или адсорбированных газов. Степень удаления этих гостевых молекул может отличаться от образца к образцу.

3. Наконец, не всегда возможно по разным причинам синтезировать изоструктурные металлоорганические каркасы, содержащие разные металлы даже одного периода или одной группы, не говоря о металлах с принципиально разными свойствами. В таком случае просто недостаточно данных для анализа и адекватного сравнения, поскольку ряды получаются неполными.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку исследований.

Литература

- 1. J. R. Long, O. M. Yaghi
- Chem. Soc. Rev., 2009, **38**, 1213. DOI: 10.1039/b903811f. **2.** P.Z. Moghadam, A. Li, S.B. Wiggin, A. Tao, A.G.P. Maloney,
- P.A. Wood, S.C. Ward, D. Fairen-Jimenez Chem. Mater., 2017, 29, 2618. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00441.
- Y.G. Chung, J. Camp, M. Haranczyk, B.J. Sikora, W. Bury, V. Krungleviciute, T. Yildirim, O.K. Farha, D.S. Sholl, R.Q. Snurr Chem. Mater., 2014, 26, 6185, DOI: 10.1021/cm502594j.
- 4. N. Masciocchi, G. Attilio Ardizzoia, S. Brenna, F. Castelli, S. Galli, A. Maspero, A. Sironi
- *Chem. Commun.*, 2003, No. 16, 2018. DOI: 10.1039/b302840b. 5. *R. Lehnert, F. Seel*
- Z. Anorg. Allg. Chem., 1980, 464, 187. DOI: 10.1002/zaac.19804640117.
 J.P.S. Mowat, S.R. Miller, A.M.Z. Slawin, V.R. Seymour,
- **S.E. Ashbrook, P.A. Wright** Micropor. Mesopor. Mater., 2011, **142**, 322. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.12.016.
- A. Lieb, H. Leclerc, T. Devic, C. Serre, I. Margiolaki, F. Mahjoubi, J.S. Lee, A. Vimont, M. Daturi, J.-S. Chang Micropor. Mesopor. Mater., 2012, 157, 18. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.12.001.
- 8. H. Reinsch, N. Stock CrystEngComm, 2013, 15, 544. DOI: 10.1039/C2CE26436F.
- V. Bon, I. Senkovska, M. S. Weiss, S. Kaskel CrystEngComm, 2013, 15, 9572. DOI: 10.1039/c3ce41121d.
 H. Wu, T. Yildirim, W. Zhou
- *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 925. DOI: 10.1021/jz4002345. **10. J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti,**
- S. Bordiga, K.P. Lillerud
 J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 13850. DOI: 10.1021/ja8057953.
- S. Jakobsen, D. Gianolio, D.S. Wragg, M.H. Nilsen, H. Emerich, S. Bordiga, C. Lamberti, U. Olsbye, M. Tilset, K.P. Lillerud Phys. Rev. B, 2012, 86(12), 125429.
 DOI: 10.1103/PhysRevB.86.125429.
- 13. M.K. Leszczyński, A. Kornowicz, D. Prochowicz, I. Justyniak, K. Noworyta, J. Lewiński
- Inorg. Chem., 2018, 57(9), 4803. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00395. 14. M. Kramer, U. Schwarz, S. Kaskel
- *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**(23), 2245. DOI: 10.1039/b601811d. **15.** *L. Xie, S. Liu, C. Gao, R. Cao, J. Cao, C. Sun, Z. Su*
- Inorg. Chem., 2007, **46**(19), 7782. DOI: 10.1021/ic062273m.
- 16. O. Kozachuk, K. Yusenko, H. Noei, Y. Wang, S. Walleck, T. Glaser, R.A. Fischer
 - Chem. Commun., 2011, 47(30), 8509. DOI: 10.1039/c1cc11107h.

- 17. W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim
- J. Am. Chem. Soc., 2008, **130**, 15268. DOI: 10.1021/ja807023q. **18.** E.D. Bloch, L.J. Murray, W.L. Queen, S. Chavan, S.N. Maximoff, J. P. Bigi, R. Krishna, V.K. Peterson, F. Grandjean, G.J. Long, B. Smit, S. Bordiga, C.M. Brown, J.R. Long
- J. Am. Chem. Soc., 2011, **133**, 14814. DOI: 10.1021/ja205976v. **19.** R. Sanz, F. Martínez, G. Orcajo, L. Wojtas, D. Briones
- Dalton T., 2013, 42(7), 2392. DOI: 10.1039/C2DT32138F. 20. T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haguag, F. Taulalla, S. Bourselly, P. L. Lawallow, M. La
- M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, M. Latroche J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 10223. DOI: 10.1021/ja0621086.
 21. C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, C.M. Morais, F. Taulelle,
- V. Montouillout, D. Massiot Micropor. Mesopor. Mater., 2007, **105**, 111. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.05.018.
- **22.** C. Volkringer, T. Loiseau Mater. Res. Bull., 2006, **41**, 948. DOI: 10.1016/j.materresbull.2006.01.022.
- C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, M. Latroche Inorg. Chem., 2008, 47(24), 11892. DOI: 10.1021/ic801624v.
- 24. C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaïm Solid State Sci., 2009, 11, 1507. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.05.017.
- R.S. Forgan, R.A. Smaldone, J.J. Gassensmith, H. Furukawa, D.B. Cordes, Q. Li, C.E. Wilmer, Y.Y. Botros, R.Q. Snurr, A.M.Z. Slawin, J.F. Stoddart
- *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 406. DOI: 10.1021/ja208224f. **26.** *M. K. Kim, V. Jo, D. W. Lee, I.-W. Shim, K. M. Ok*
- *CrystEngComm*, 2010, **12**, 1481. DOI: 10.1039/b924218j. **27.** *P.O. Adelani*, *T.E. Albrecht-Schmitt L. Solid State Cham.* 2012, **192**, 377
- J. Solid State Chem., 2012, **192**, 377. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.04.017.
- C.G. Efthymiou, E.J. Kyprianidou, C.J. Milios, M.J. Manos, A.J. Tasiopoulos J. Mater. Chem. A, 2013, 1(16), 5061. DOI: 10.1039/c3ta00115f.
- Mater. Chem. A, 2015, 1(16), 5061. DOI: 10.1059/Citad01151.
 M.-S. Chen, M. Chen, T. Okamura, W.-Y. Sun, N. Ueyama Micropor. Mesopor. Mater., 2011, 139, 25.
 DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.10.011.
- X. Guo, G. Zhu, Q. Fang, M. Xue, G. Tian, J. Sun, X. Li, S. Qiu Inorg. Chem., 2005, 44(11), 3850. DOI: 10.1021/ic0500457.
- N. Zhang, Z. Sun, Y. Zhu, J. Zhang, L. Liu, C. Huang, X. Lu, W. Wang, F. Tong

New J. Chem., 2010, 34, 2429. DOI: 10.1039/b9nj00456d

English mmmmmmmm

Variability and Periodicity of Properties of Organometallic Frameworks: D.I. Mendeleev's Periodic System in Action*

Leonid M. Kustov

Professor, Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS **47, Leninskiy Ave.,** Moscow, 119991, Russia lmk@ioc.ac.ru

Anton I. Kudelin

Lomonosov Moscow State University 1/3, Leninskie Gory, GSP-1, Moscow, 119991, Russia a.kudelin@general.chem.msu.ru

Vera I. Isaeva

Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS 47, Leninskiy Ave., Moscow, 119991, Russia sharf@ioc.ac.ru

Abstract 🌑

This mini-review presents the analysis of the structure of organometal containing ameworks in terms of the D.I. Mendeleev's Periodic Law. Up to date, 69,666 compounds of these coordination polymers, containing 78 elements of the Periodic Table, have been synthesized, and their structure has been established.

Keywords: D.I. Mendeleev's Periodical Law, metal-organic frameworks, coordination polymers, structure.

*The work was financially supported by RFBR (projects 18-29-19126 and 19-03-00930).

Images & Tables

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
¹ H																	² He
³ Li	⁴ Be											5 B	6 C	⁷ N	⁸ O	9 F	¹⁰ Ne
¹¹ Na	¹² Mg											¹³ AI	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ CI	¹⁸ Ar
¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	27 Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	47 Ag	⁴⁸ Cd	49 In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe
⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	57 La	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	75 Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ TI	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	¹⁰⁴ Rf	¹⁰⁵ Db	¹⁰⁶ Sg	¹⁰⁷ Bh	¹⁰⁸ Hs	¹⁰⁹ Mt	110 Ds	¹¹¹ Rg	¹¹² Cn	¹¹³ Nh	114 FI	¹¹⁵ Mc	116 LV	¹¹⁷ Ts	¹¹⁸ Og
			58 Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	Eu	⁶⁴ Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Fig. 1. The elements of Mendeleev's Periodic Table, which are incorporated in the synthesized organometallic frameworks (marked in red).

References

- 1. J. R. Long, O. M. Yaghi
- Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 1213. DOI: 10.1039/b903811f. 2. P.Z. Moghadam, A. Li, S.B. Wiggin, A. Tao, A.G.P. Maloney,
- *P.A. Wood, S.C. Ward, D. Fairen-Jimenez Chem. Mater.*, 2017, **29**, 2618. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00441.
- Y.G. Chung, J. Camp, M. Haranczyk, B.J. Sikora, W. Bury, V. Krungleviciute, T. Yildirim, O.K. Farha, D.S. Sholl, R.Q. Snurr Chem. Mater., 2014, 26, 6185, DOI: 10.1021/cm502594j.
- N. Masciocchi, G. Attilio Ardizzoia, S. Brenna, F. Castelli, S. Galli, A. Maspero, A. Sironi
- *Chem. Commun.*, 2003, No. 16, 2018. DOI: 10.1039/b302840b. 5. *R. Lehnert, F. Seel*
- Z. Anorg. Allg. Chem., 1980, 464, 187. DOI: 10.1002/zaac.19804640117.
 J.P.S. Mowat, S.R. Miller, A.M.Z. Slawin, V.R. Seymour,
- *S.E. Ashbrook, P.A. Wright Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, **142**, 322. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.12.016.
- A. Lieb, H. Leclerc, T. Devic, C. Serre, I. Margiolaki, F. Mahjoubi, J.S. Lee, A. Vimont, M. Daturi, J.-S. Chang Micropor. Mesopor. Mater., 2012, 157, 18. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.12.001.
- 8. H. Reinsch, N. Stock CrystEngComm, 2013, 15, 544. DOI: 10.1039/C2CE26436F.
- V. Bon, I. Senkovska, M. S. Weiss, S. Kaskel CrystEngComm, 2013, 15, 9572. DOI: 10.1039/c3ce41121d.

- 10. H. Wu, T. Yildirim, W. Zhou
- *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4, 925. DOI: 10.1021/jz4002345. 10. J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti,
- S. Bordiga, K.P. Lillerud J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 13850. DOI: 10.1021/ja8057953.
- S. Jakobsen, D. Gianolio, D.S. Wragg, M.H. Nilsen, H. Emerich, S. Bordiga, C. Lamberti, U. Olsbye, M. Tilset, K.P. Lillerud *Phys. Rev. B*, 2012, 86(12), 125429.
 DOI: 10.1103/PhysRevB.86.125429.
- 13. M.K. Leszczyński, A. Kornowicz, D. Prochowicz, I. Justyniak, K. Noworyta, J. Lewiński
- Inorg. Chem., 2018, 57(9), 4803. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00395. 14. M. Kramer, U. Schwarz, S. Kaskel
- *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**(23), 2245. DOI: 10.1039/b601811d. **15.** *L. Xie, S. Liu, C. Gao, R. Cao, J. Cao, C. Sun, Z. Su*
- Inorg. Chem., 2007, 46(19), 7782. DOI: 10.1021/ic062273m.
 O. Kozachuk, K. Yusenko, H. Noei, Y. Wang, S. Walleck, T. Glaser, R.A. Fischer
- Chem. Commun., 2011, 47(30), 8509. DOI: 10.1039/c1cc11107h. 17. W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim
- J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 15268. DOI: 10.1021/ja807023q.
 18. E.D. Bloch, L.J. Murray, W.L. Queen, S. Chavan, S.N. Maximoff, J. P. Bigi, R. Krishna, V.K. Peterson, F. Grandjean, G.J. Long, B. Smit, S. Bordiga, C.M. Brown, J.R. Long
 J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 14814. DOI: 10.1021/ja205976v.

- R. Sanz, F. Martínez, G. Orcajo, L. Wojtas, D. Briones Dalton T., 2013, 42(7), 2392. DOI: 10.1039/C2DT32138F.
- T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, M. Latroche J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 10223. DOI: 10.1021/ja0621086.
- C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, C.M. Morais, F. Taulelle, V. Montouillout, D. Massiot Micropor. Mesopor. Mater., 2007, 105, 111. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.05.018.
 C. Volkringer, T. Loiseau
- C. Volkringer, J. Loiseau Mater. Res. Bull., 2006, 41, 948. DOI: 10.1016/j.materresbull.2006.01.022.
 C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot,
- G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, M. Latroche Inorg. Chem., 2008, 47(24), 11892. DOI: 10.1021/ic801624v.
 24. C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaïm
- C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaïm Solid State Sci., 2009, 11, 1507. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.05.017.
- 25. R.S. Forgan, R.A. Smaldone, J.J. Gassensmith, H. Furukawa,

D.B. Cordes, Q. Li, C.E. Wilmer, Y.Y. Botros, R.Q. Snurr, A.M.Z. Slawin, J.F. Stoddart

- J. Am. Chem. Soc., 2012, **134**, 406. DOI: 10.1021/ja208224f. **26**. M. K. Kim, V. Jo, D. W. Lee, I.-W. Shim, K. M. Ok
- *CrystEngComm*, 2010, **12**, 1481. DOI: 10.1039/b924218j. **27. P.O. Adelani, T.E. Albrecht-Schmitt**
- J. Solid State Chem., 2012, **192**, 377. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.04.017.
- 28. C.G. Efthymiou, E.J. Kyprianidou, C.J. Milios, M.J. Manos, A.J. Tasiopoulos
- *J. Mater.* Chem. A, 2013, **1**(16), 5061. DOI: 10.1039/c3ta00115f. **29.** *M.-S. Chen, M. Chen, T. Okamura, W.-Y. Sun, N. Ueyama Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, **139**, 25. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.10.011.
- X. Guo, G. Zhu, Q. Fang, M. Xue, G. Tian, J. Sun, X. Li, S. Qiu Inorg. Chem., 2005, 44(11), 3850. DOI: 10.1021/ic0500457.
- N. Zhang, Z. Sun, Y. Zhu, J. Zhang, L. Liu, C. Huang, X. Lu, W. Wang, F. Tong
 - New J. Chem., 2010, 34, 2429. DOI: 10.1039/b9nj00456d