

Исследование детектирования аммиака и аминов в воде высоколюминесцентными металл-органическими каркасами

Потапов Андрей Сергеевич

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Лаборатория металл-органических координационных полимеров

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

18 ноября 2021 г.



Arene–Ruthenium(II) Complexes Containing 11*H*-Indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-one Derivatives and Tryptanthrin-6-oxime: Synthesis, Characterization, Cytotoxicity, and Catalytic Transfer Hydrogenation of Aryl Ketones

Vladislava V. Matveevskaya, Dmitry I. Pavlov, Taisiya S. Sukhikh, Artem L. Gushchin, Alexander Yu. Ivanov, Tatiana B. Tennikova, Vladimir V. Sharoyko, Sergey V. Baykov, Enrico Benassi,* and Andrei S. Potapov*



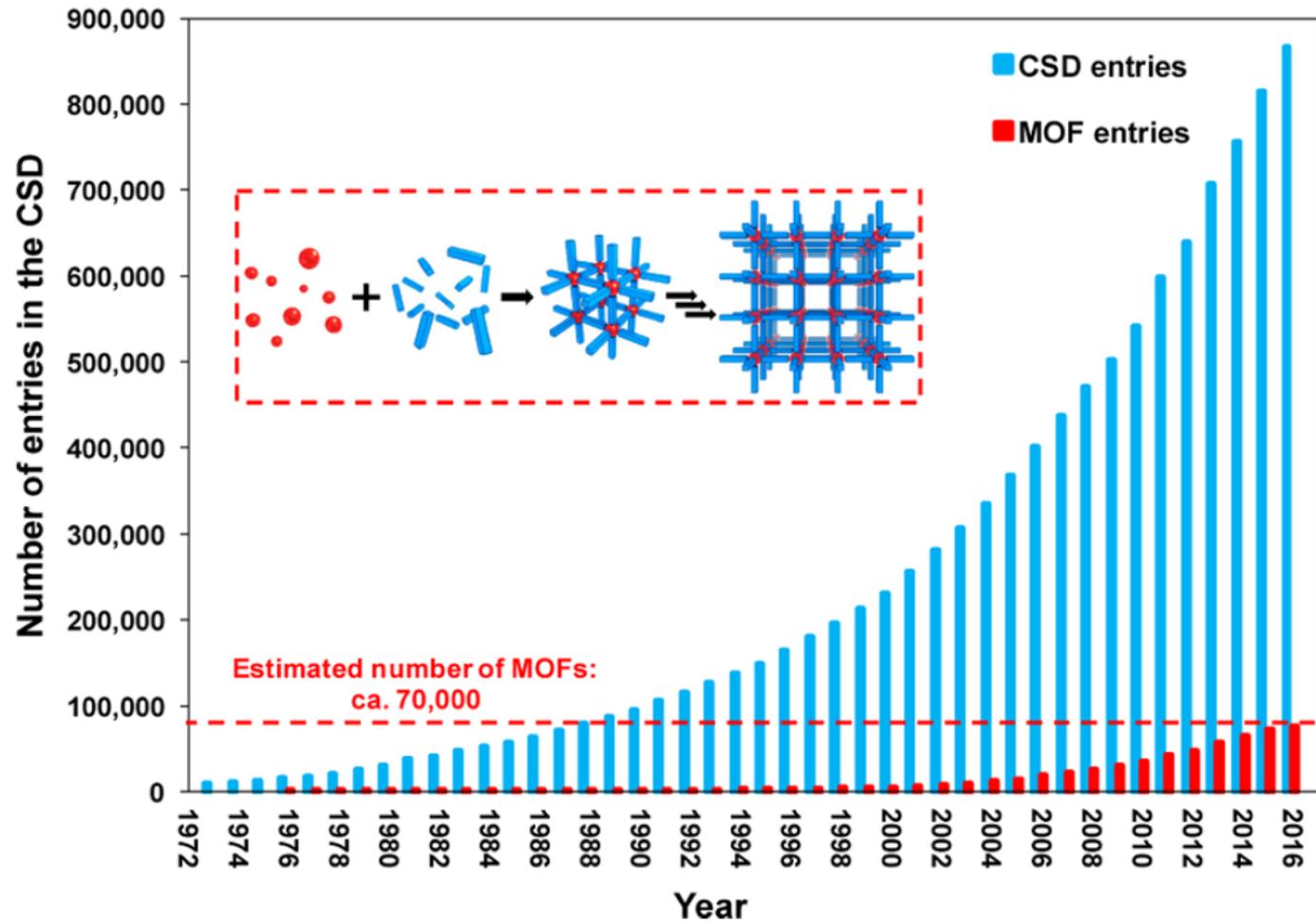
Cite This: *ACS Omega* 2020, 5, 11167–11179



Read Online

■ ACKNOWLEDGMENTS

NMR studies of the complexes were performed at the Research Centre for Magnetic Resonance of Saint Petersburg State University Research Park. The Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (SB RAS) Siberian Supercomputer Center is gratefully acknowledged for providing supercomputer facilities. The authors thank Dr. Irina Mirzaeva for recording the NMR spectra.



Cambridge Structural database

Август 2019 – 96335

Сентябрь 2021 - 111570

~ 18 структур/день

Рынок МОКП:

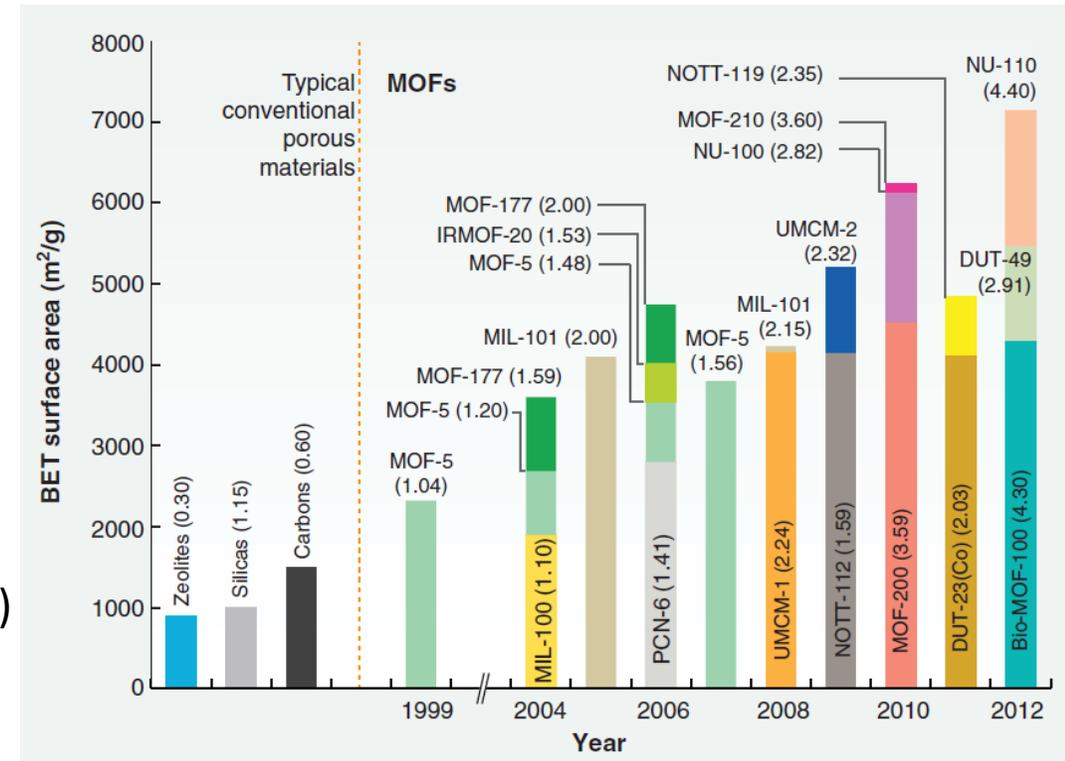
2020 – 152.3 М \$ (факт)/ 130 М \$ (прогноз.)

2021 – 191.76 М \$

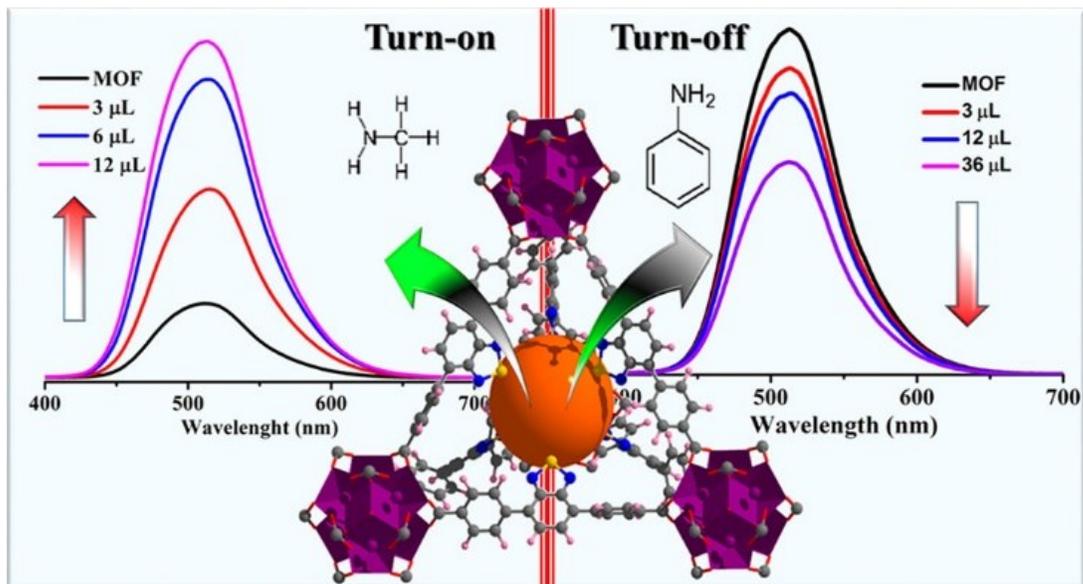
2025 – 485.06 М \$ (годовой рост 26.1 %)

Металл-органические каркасы:

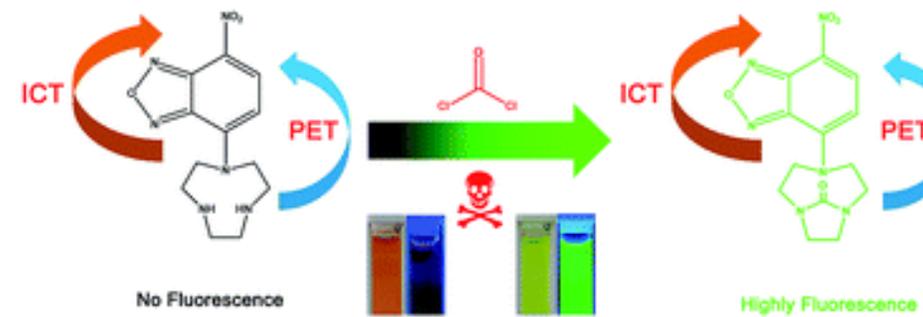
- сорбция / разделение
- катализ
- сенсоры
- электрохимические устройства
- биомедицинские приложения



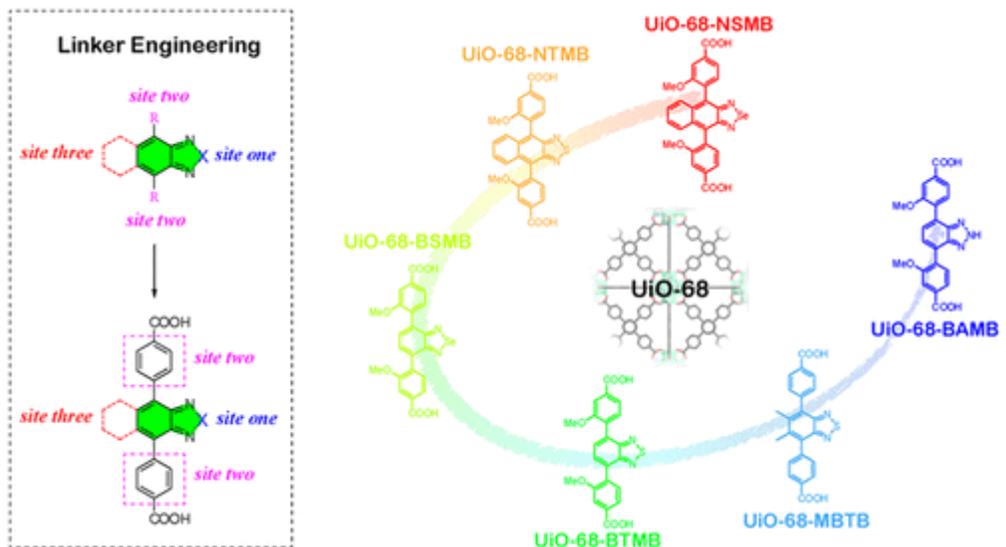
Производные 2,1,3-бензохалькогенадиазолов как флуоресцентные красители



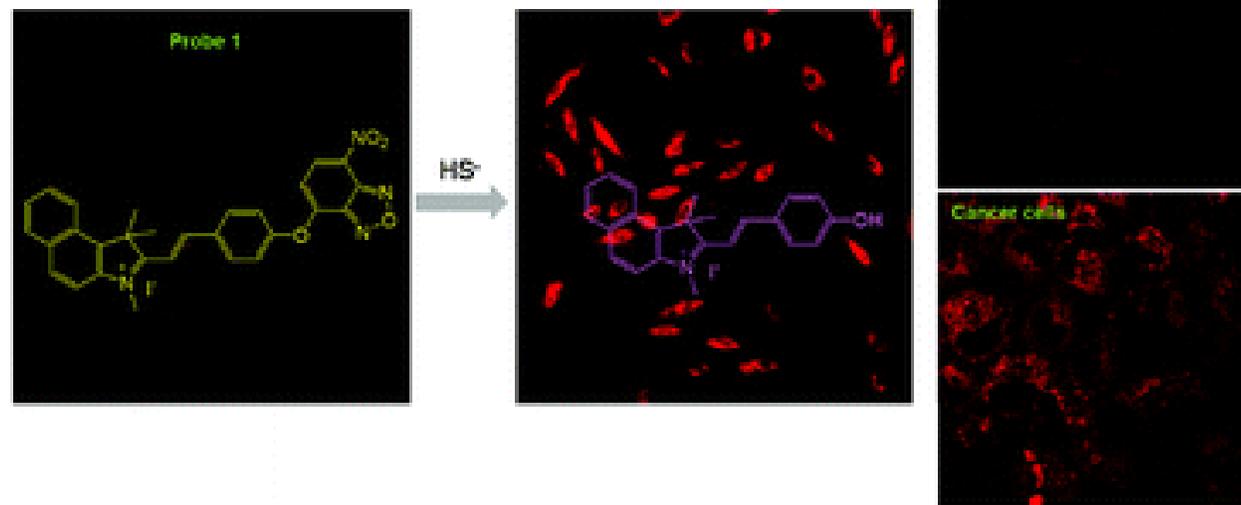
J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 18, 7245



Anal. Methods, 2019, 11, 4600

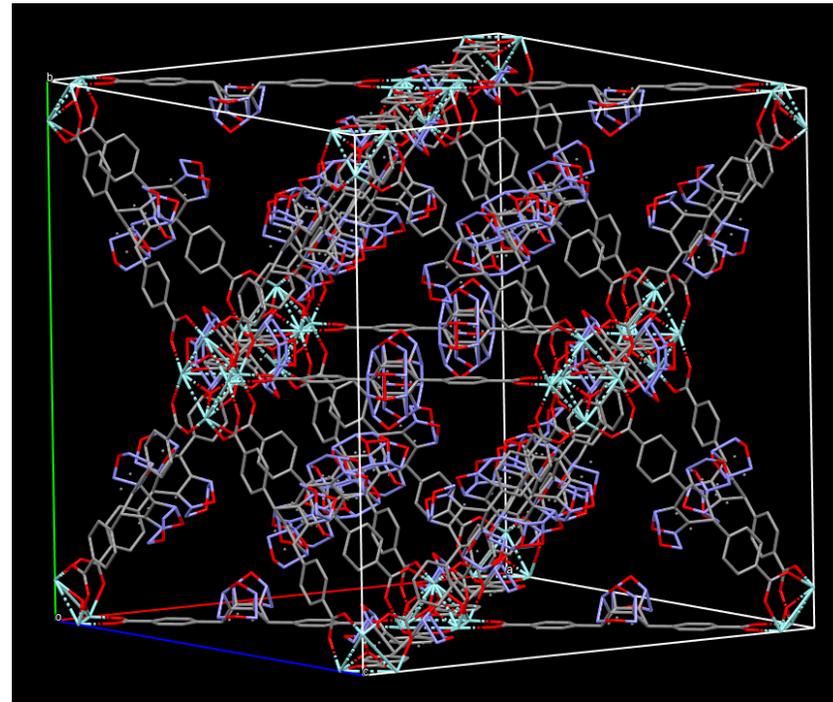
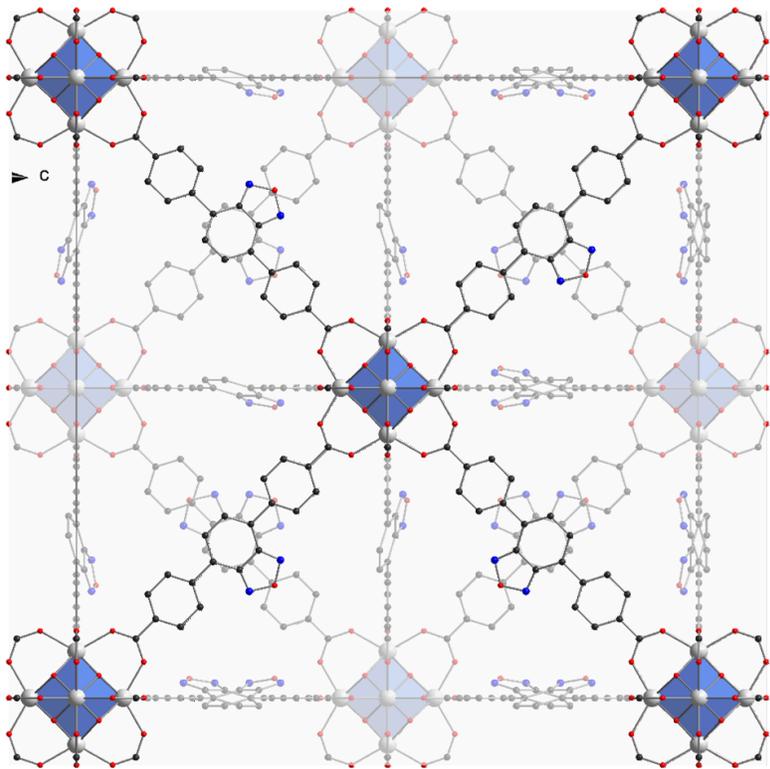
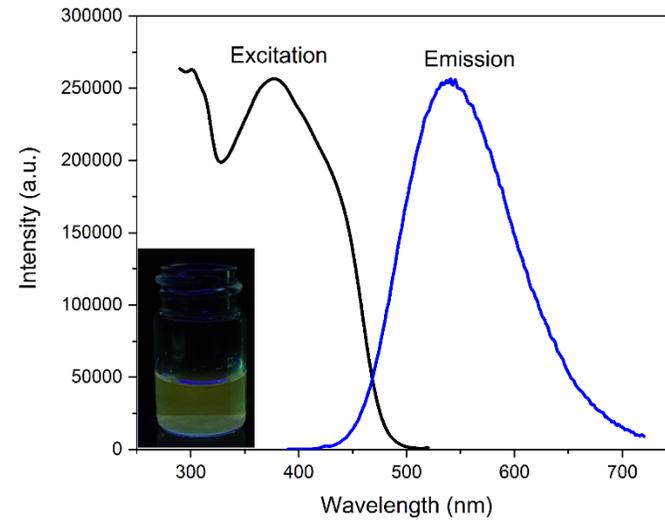
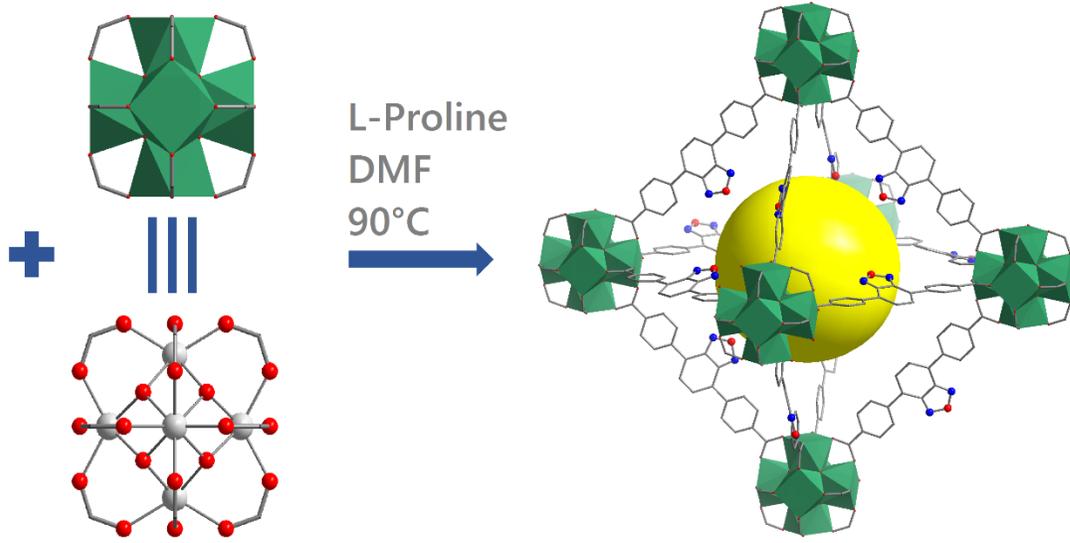
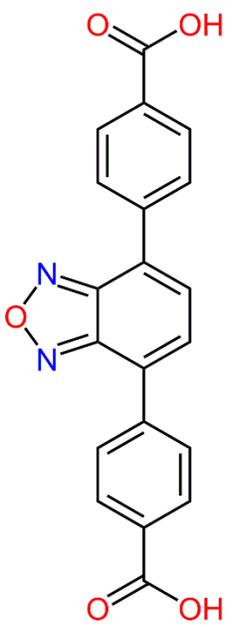


J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 10547



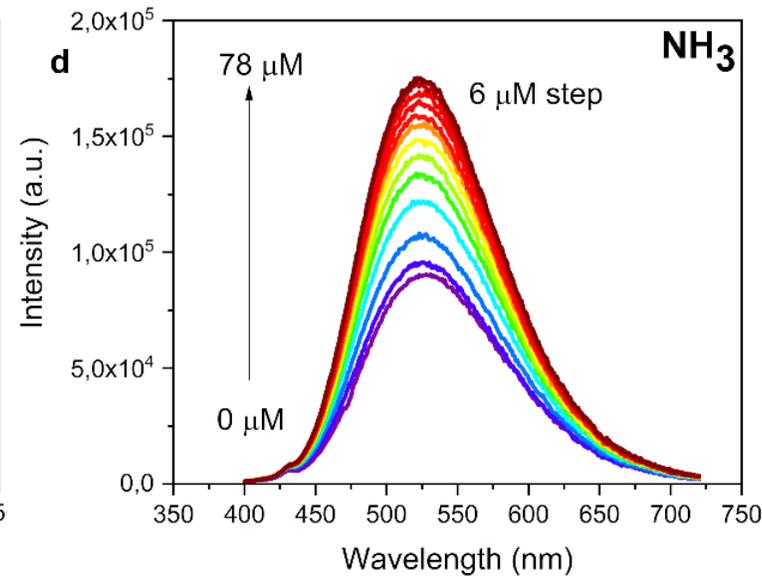
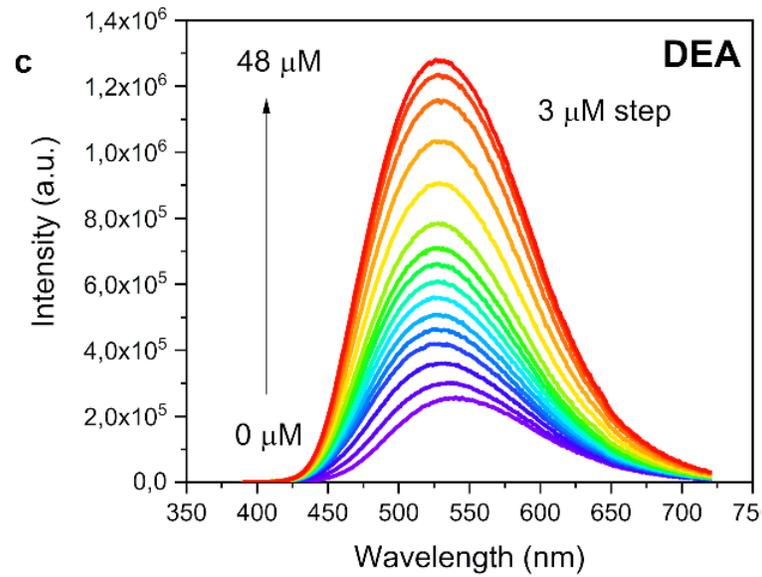
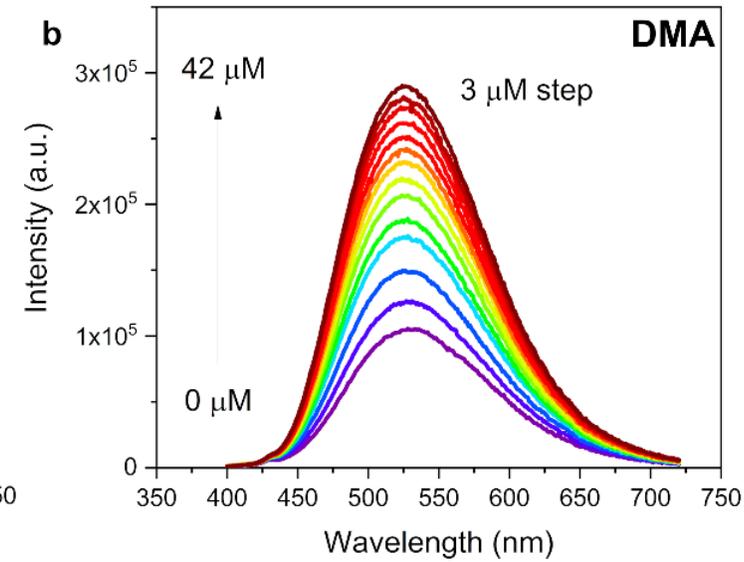
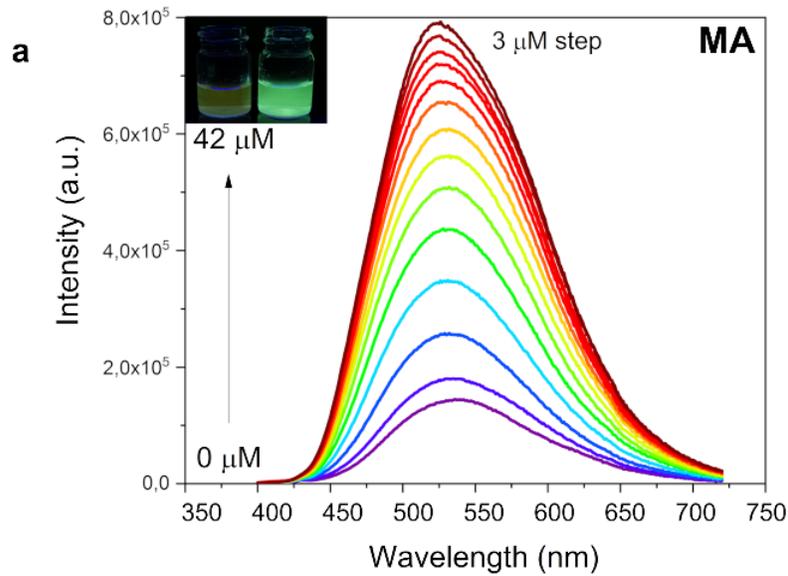
Dalton Trans., 2021, 50, 2545

Синтез и структурная характеристика первого МОК с фрагментами 2,1,3-бензоксадиазола, UiO-68(bod)

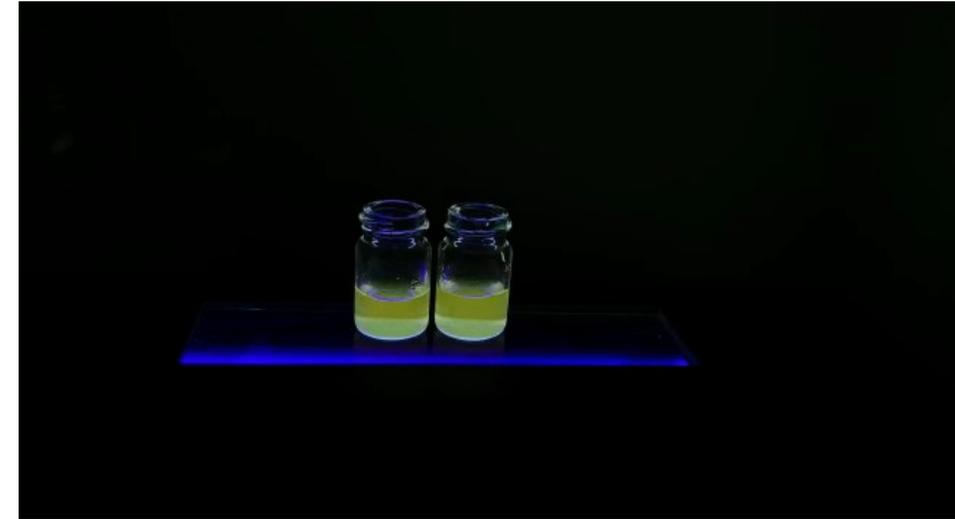


Размеры полостей
25 Å и 14 Å

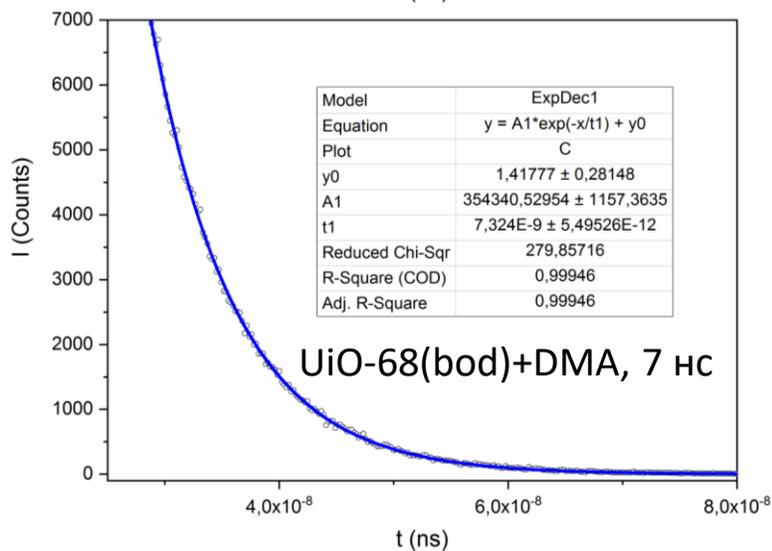
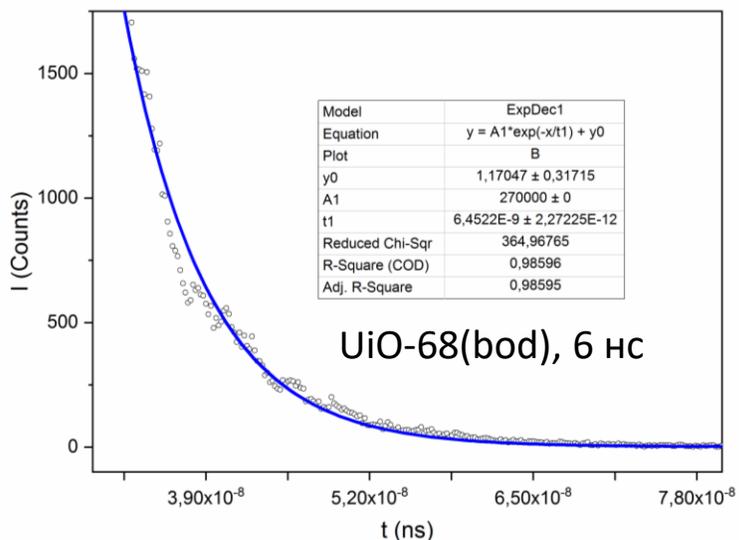
Люминесцентный отклик UiO-68(bod) на амины и аммиак в водной суспензии



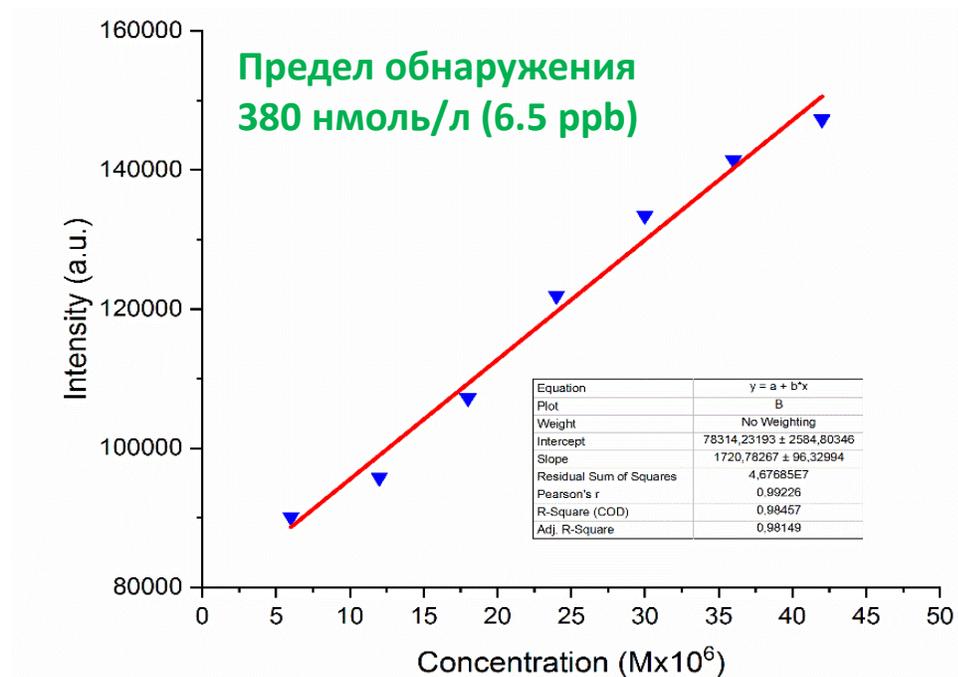
MA = метиламин
DMA = диметиламин
DEA = диэтиламин



Люминесцентный отклик UiO-68(bod) на амины и аммиак в водной суспензии

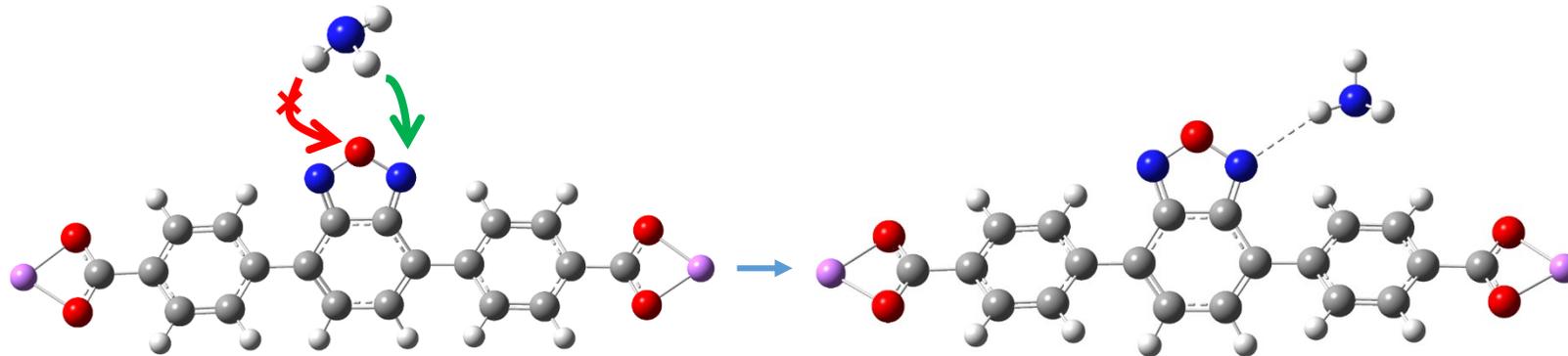


Кинетика затухания люминесценции



MOF	Property	LOD, ppm	Reference
UiO-68(bod)	luminescence turn on	0.0065	This work
$[(\text{TabH})(\text{AgBr}_2)]_n$	electrical resistance	0.05	<i>Inorg. Chem.</i> , 2016, 9417
SNNU-88	luminescence quenching	1.5	<i>Chem. Commun.</i> , 2018, 9789
$\{[\text{Cd}_4(\text{HIDCPy})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_8\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	luminescence turn on	-	<i>Cryst. Growth Des.</i> , 2021, 383

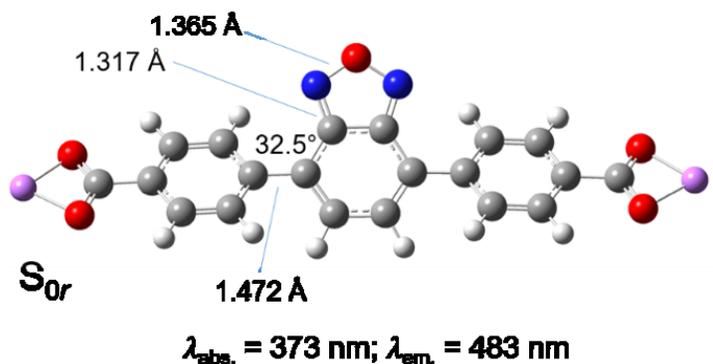
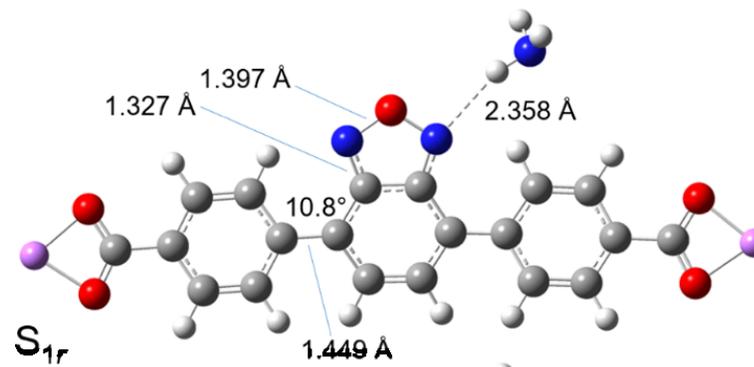
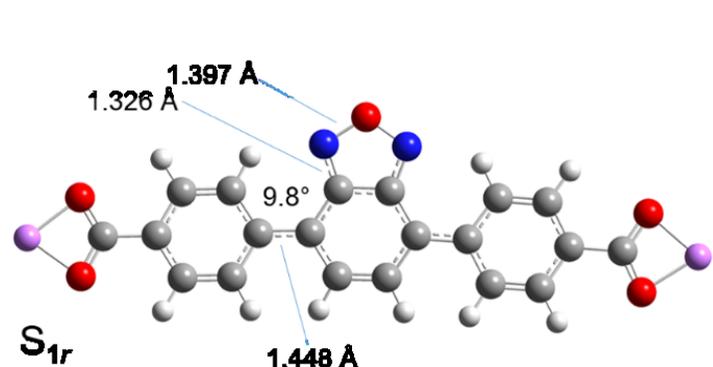
Квантово-химическое моделирование люминесценции UiO-68(bod)



$$\Delta H^\circ = -11.1 \text{ kJ/mol}$$

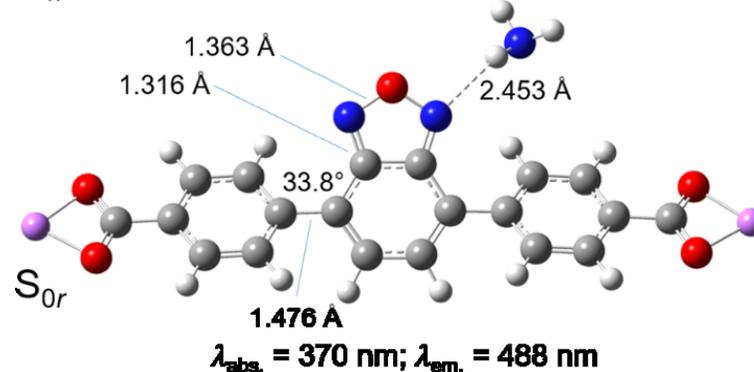
$$\Delta G^\circ = 19.8 \text{ kJ/mol}$$

Оптимизация геометрии DFT M062X 6-311+G(2d,p)



$$\lambda_{\text{abs.}} = 373 \text{ nm}; \lambda_{\text{em.}} = 483 \text{ nm}$$

Li₂bod



$$\lambda_{\text{abs.}} = 370 \text{ nm}; \lambda_{\text{em.}} = 488 \text{ nm}$$

[Li₂bod·NH₃]

Li₂bod и [Li₂bod·NH₃] (S₀):

- ✓ аксиальная симметрия Li₂bod
- ✓ укорочение связей между циклами и уменьшение двугранного угла по сравнению с бифенилом (1.489 ± 0.020 Å, 41.6 ± 10.0°)

Li₂bod и [Li₂bod·NH₃] (S₁):

- ✓ укорочение связей между циклами и уменьшение двугранного угла по сравнению с S₁
- ✓ удлинение связей C-N и N-O
- ✓ укорочение расстояния N...HNNH₂

Experimental (Na₂bod): $\lambda_{\text{abs.}} = 380 \text{ nm}; \lambda_{\text{em.}} = 510 \text{ nm}$

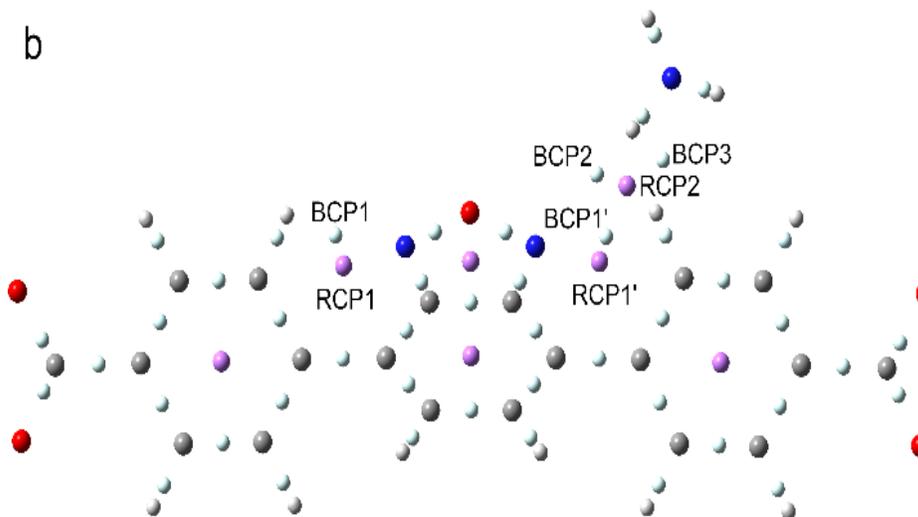
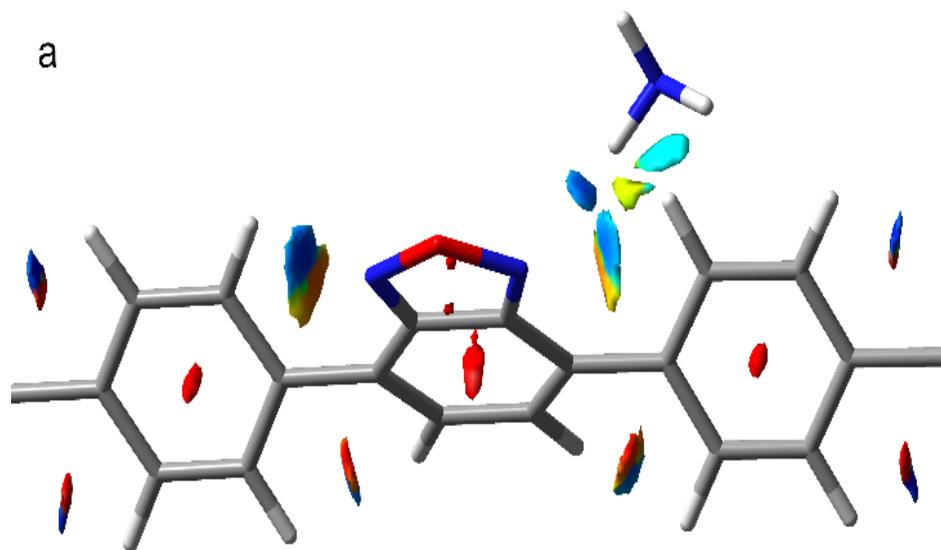
Анализ взаимодействия аммиака с линкером каркаса

Анализ нековалентных взаимодействий:

- ✓ сильное внутримолекулярное притяжение $N_{\text{bod}} - H_{\text{ph}}$ и $O_{\text{COO}} - H_{\text{ph}}$
- ✓ сильное межмолекулярное притяжение $N_{\text{bod}} - H_{\text{NH}_3}$
- ✓ слабое межмолекулярное притяжение $N_{\text{NH}_3} - H_{\text{ph}}$

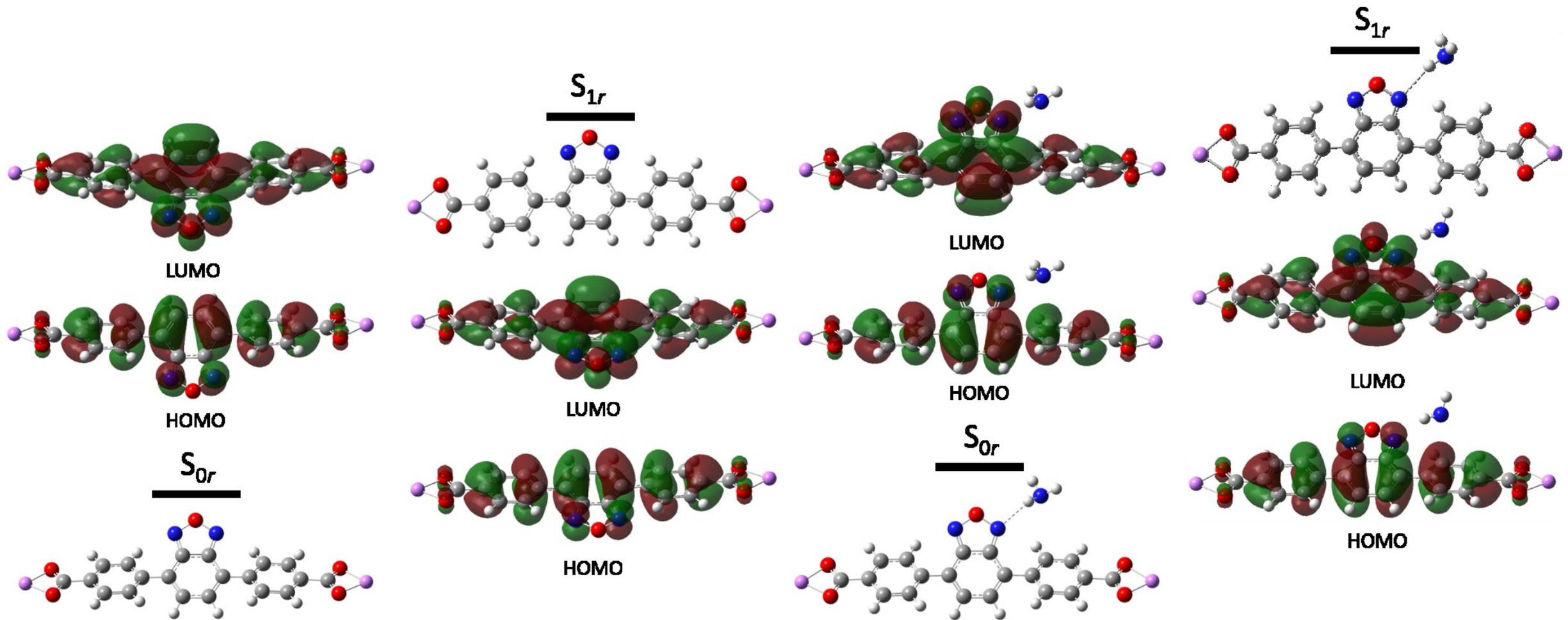
Топологический анализ электронной плотности:

- ✓ наличие критических точек связей и циклов



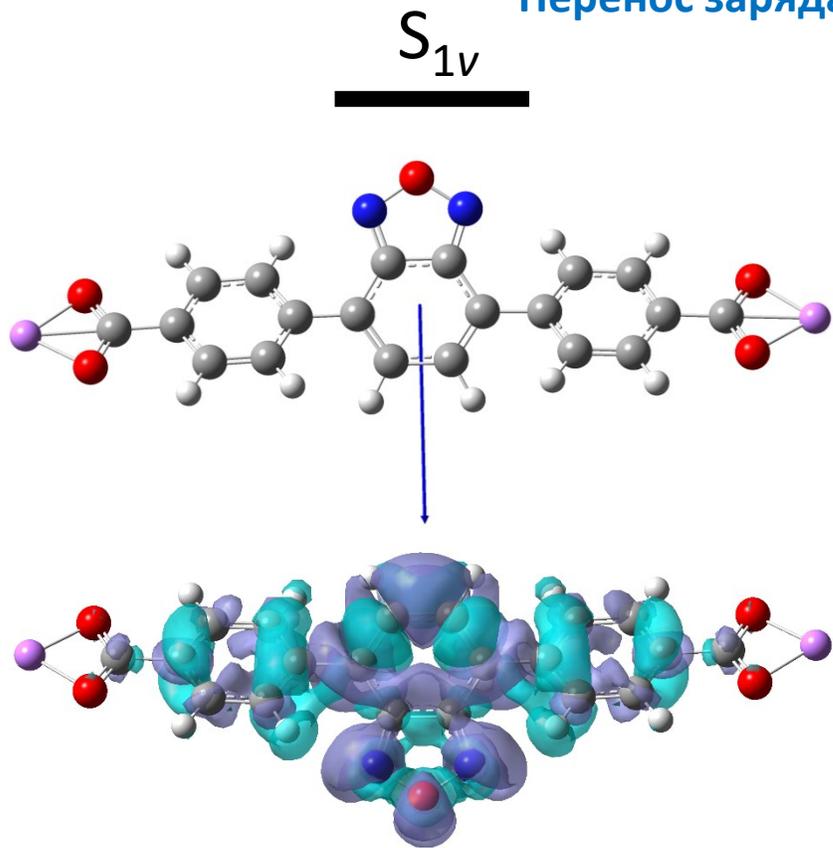
Plot of the (a) Reduced Density Gradient (RDG) isosurfaces (isovalued $s = 1/2$) and (b) the Critical Points (CPs). Colour scale: -0.012 a.u. (blue; strong attraction) $\leq \text{sign}(\lambda_2)\rho(r) \leq +0.012$ a.u. (red; strong repulsion). Legend of colours of CPs: light blue (Bond CPs), and mauve (Ring CPs).

Граничные орбитали, участвующие в процессах поглощения и эмиссии

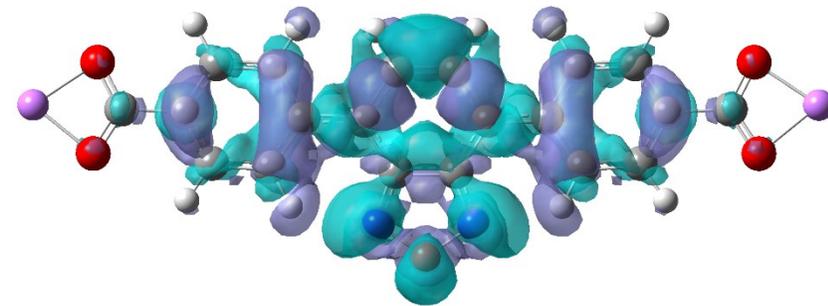
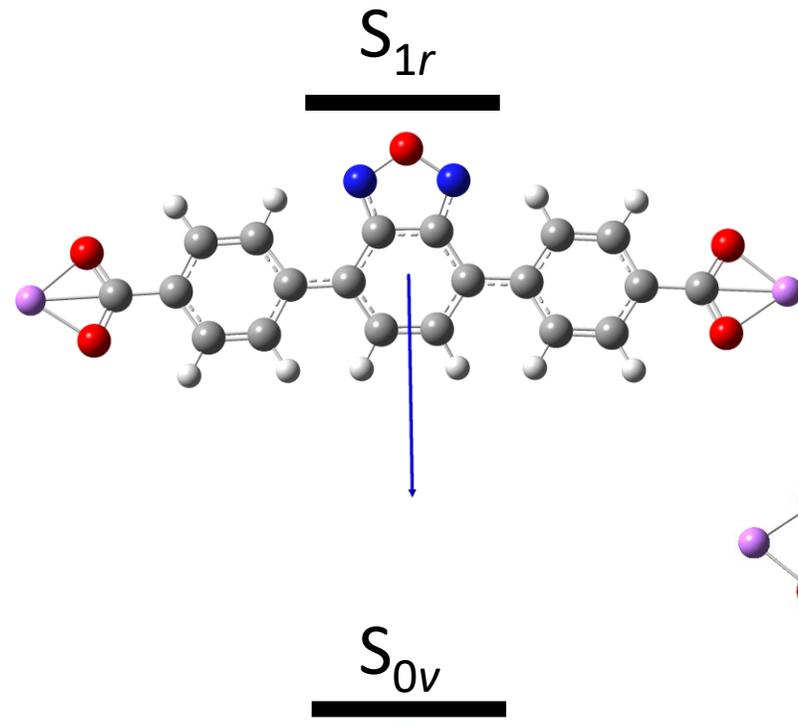
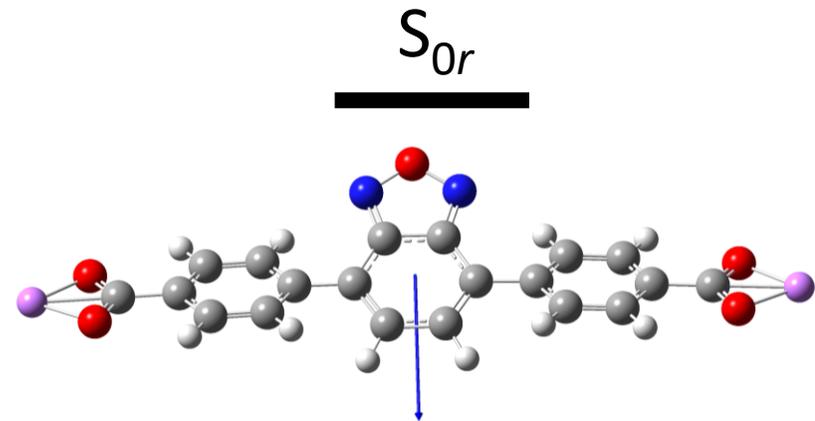


Frontier molecular orbitals (CAM-B3LYP aug-cc-pVTZ) of relaxed ground and excited singlet states (B3LYP 6-311+G(2d,p)) of Li_2bod and $[\text{Li}_2\text{bod}\cdot\text{NH}_3]$. MO surfaces are shown for 0.02 e/Bohr³ isovalues.

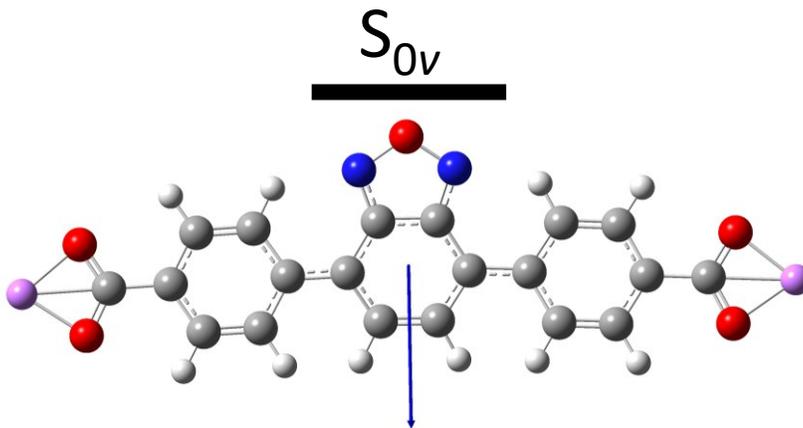
Перенос заряда Li_2bod в процессах поглощения и эмиссии



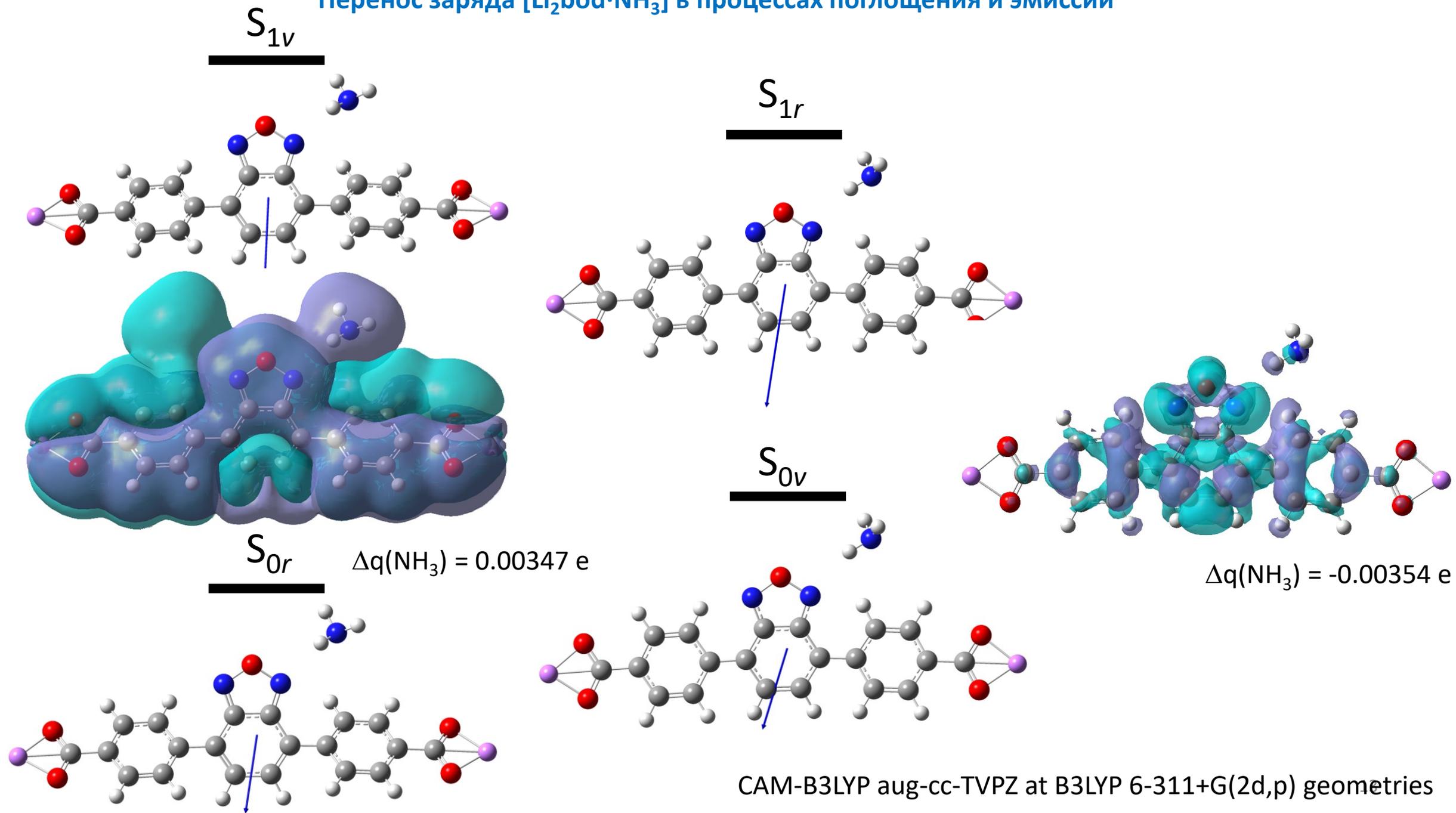
$$\Delta\rho = \rho(S_{1v}) - \rho(S_{0r})$$



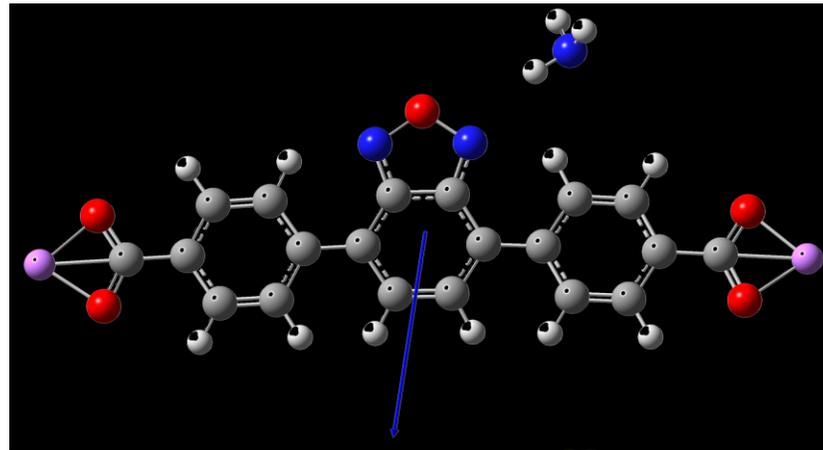
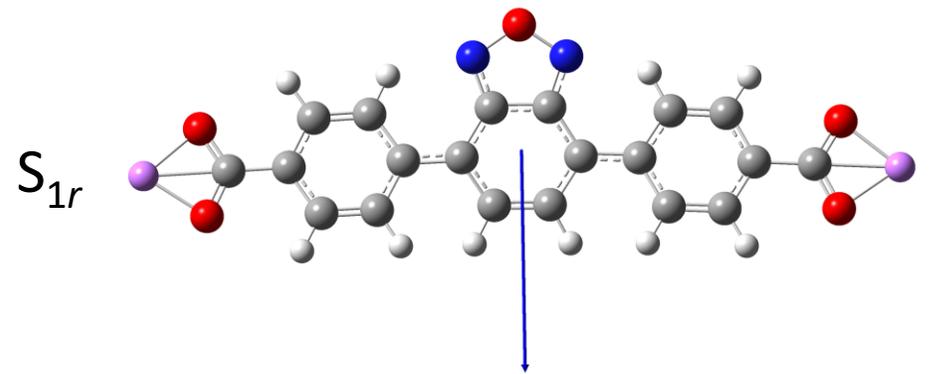
$$\Delta\rho = \rho(S_{0v}) - \rho(S_{1r})$$



Перенос заряда [Li₂вод·NH₃] в процессах поглощения и эмиссии

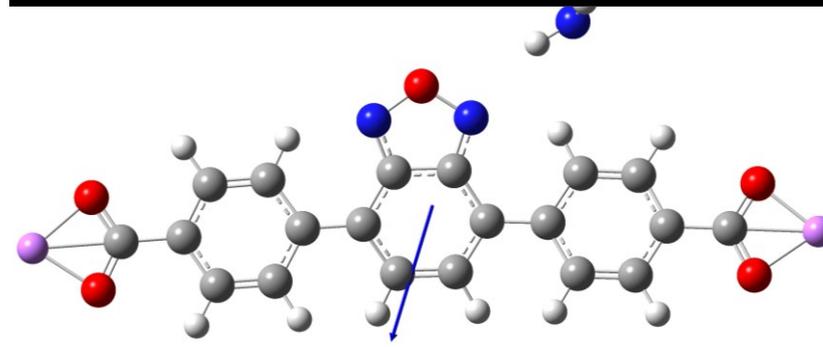
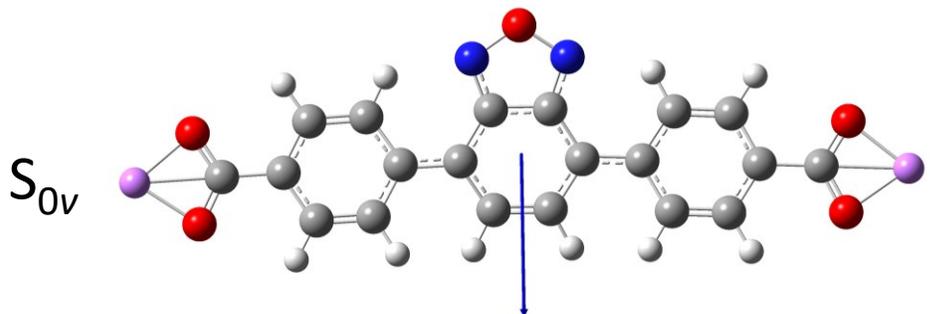


Изменения дипольного и квадрупольного момента в процессах поглощения и эмиссии

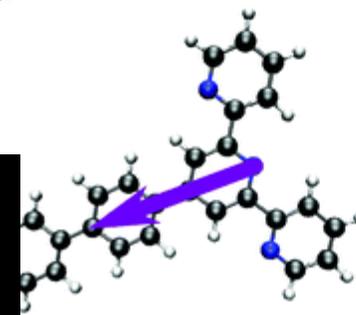
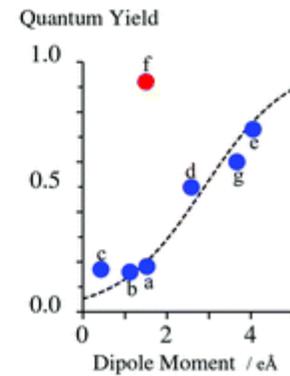
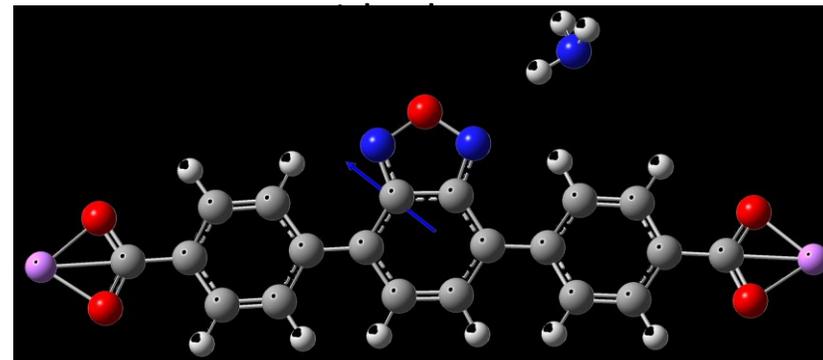
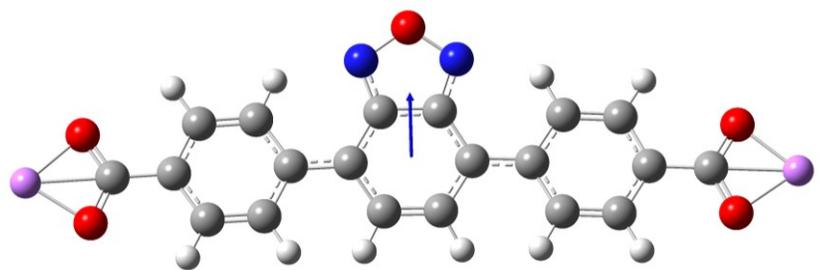


Fluorescence quantum yield rationalized by the magnitude of the charge transfer in π -conjugated terpyridine derivatives

Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, **18**, 29387



Li_2bod



$$|\Delta\mu| = 1.54 \text{ D} \quad \Delta\theta_{zz} = 9.6 \text{ D}\cdot\text{\AA}$$

$$|\Delta\mu| = 2.75 \text{ D} \quad \Delta\theta_{zz} = 10.5 \text{ D}\cdot\text{\AA}$$

$$\overline{\Delta\mu} = \overline{\mu}_{S_{0v}} - \overline{\mu}_{S_{1r}}$$

Выводы

1. Взаимодействие молекулы аммиака с каркасом является нековалентным, в отличие от предполагаемого ранее образования водородной связи в подобных системах
2. «Включение» люминесценции связано с сильным квадрупольным переносом заряда, вызванного искажением симметрии 2,1,3-бензоксадиазольной системы при координации молекулы аммиака



Journal of Materials Chemistry C

A Luminescent 2,1,3-Benzoxadiazole-decorated Zirconium-Organic Framework as an Exceptionally Sensitive Turn-On Sensor for Ammonia and Aliphatic Amines in Water

Dmitry Pavlov, Taisiya Sukhikh, Alexey Ryadun, Vladislava Matveevskaya, Konstantin Kovalenko, Enrico Benassi, Vladimir Fedin and Andrei Potapov

Благодарности

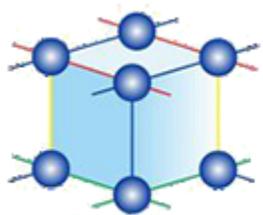
Павлов Д.И.

к.х.н. Сухих Т.С.

к.ф.-м.н. Рядун А.А.

Dr. Enrico Benassi

ЦКП ИНХ СО РАН



Сибирский
Супер**К**омпьютерный
Центр
ИВМиМГ СО РАН

