

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)



На правах рукописи

Чистяков Александр Сергеевич

**Синтез, строение и фотохимические свойства координационных полимеров
цинка(II), меди(II) и марганца(II) с анионами замещенных малоновых кислот и
мостиковыми N-донорными лигандами**

1.4.1 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Научный руководитель: **Зорина-Тихонова Екатерина Николаевна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Официальные оппоненты: **Илюхин Андрей Борисович**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Лысова Анна Александровна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН)

Защита диссертации состоится «04» декабря 2024 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 01.4.001.91 по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский просп., д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>.

Автореферат разослан «29» октября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Бузанов Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности темы исследования. Химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) является одной из наиболее динамично развивающихся областей современной координационной химии, что обусловлено многообразием их свойств и перспективами применения. Создание функциональных материалов на основе координационных полимеров позволит решать важные практические задачи в разных областях науки и промышленности. Так, например, актуальной является задача очистки и разделения промышленных газо-жидкостных смесей, транспортировка и хранение газообразных топлив (например, природного газа, H_2 , CH_4) внутри сорбентов, основанных на пористых МОКП [1]. Координационные полимеры могут проявлять биологическую активность или быть использованы для доставки лекарственных веществ внутрь организма [2]. Использование в синтезе координационных полимеров атомов парамагнитных металлов открывает возможности для получения материалов с магнитными свойствами. Применение лигандов, содержащих олефиновые фрагменты и способных вступать в фотохимические реакции, позволяет получать координационные полимеры, для которых возможна постсинтетическая модификация в кристалле, что может быть, в частности, использовано для разработки сенсоров и детекторов, а также синтеза новых органических соединений [3].

Одним из подходов для создания координационных полимеров с заданными свойствами является использование методов ретикулярной (сеточной) химии, при которых замена лигандов их структурными аналогами (например, гомологами) позволяет проводить «тонкую настройку» структуры, а как следствие, свойств координационных полимеров. В результате образуются соединения разного химического состава, для которых реализуется определенный топологический тип базовой сетки.

В качестве таких лигандов могут выступать анионы замещенных малоновых кислот, которые интересны тем, что при сохранении фрагмента $\{HO_2C-CR^1R^2-CO_2H\}$ возможно варьирование размера и природы заместителей R^1 . Особый интерес представляют гетеролигандные МОКП, построенные на основе анионов замещенных малоновых кислот в сочетании с мостиковыми гетероароматическими N-донорными лигандами. К моменту начала исследования существовали работы, посвященные МОКП на основе переходных металлов, включая соединения, содержащие анионы малоновой кислоты. Однако, МОКП, построенные на основе замещенных малоновых кислот, представляли собой достаточно узкую и малоизученную группу, ограничивающуюся, в основном, полимерами меди(II).

Использование в синтезе соединений с олефиновыми фрагментами ($C=C$) позволяет получить соединения, для которых возможно проведение твердофазной фотохимической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения. Данная фотохимическая реакция является важной стратегией постсинтетической модификации, позволяющей изменять физико-химические свойства координационных полимеров без разрушения кристаллов. Интерес к изучению твердофазного [2+2]-фотоциклоприсоединения связан со способностью реакции влиять на такие параметры, как электропроводность, каталитическая активность, фотомеханические свойства и газовая адсорбция полученных МОКП, что открывает новые возможности для их применения в различных областях [4]. Кроме того, твердофазные реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения, в отличие от аналогичных реакций в растворах, обеспечивают получение изомеров органических продуктов взаимодействий и могут быть использованы в качестве удобного одностадийного стереоспецифичного метода синтеза производных циклобутана [5]. Получение координационных соединений с разными лигандами, имеющими олефиновые фрагменты, открывает возможности проведения малоисследованного *кросс*-[2+2]-фотоциклоприсоединения в твердом теле. Для успешного осуществления реакции твердофазного [2+2]-фотоциклоприсоединения в кристаллах необходимо соблюдение ряда структурных условий:

олефиновые фрагменты должны быть расположены на расстоянии $<4.2 \text{ \AA}$ и в параллельных плоскостях друг относительно друга [6].

На момент начала работы большинство малонатных МОКП было синтезировано с использованием сольвотермального метода. В рамках данного исследования был применен метод медленной диффузии растворов, который существенно облегчал получение монокристаллов и последующее масштабирование синтеза. Координационные полимеры на основе замещенных малоновых кислот обладают структурными особенностями, которые делают их удобными объектами для проведения [2+2]-фотоциклоприсоединения в твердой фазе.

Цель работы. Синтез координационных полимеров цинка(II), меди(II) и марганца(II) с анионами замещенных малоновых кислот и мостиковыми гетероароматическими N-донорными лигандами, анализ строения и исследование их фотохимических свойств.

Для достижения указанной цели поставлены следующие задачи:

1. Разработка методик синтеза и выделения в виде монокристаллов МОКП цинка(II), меди(II) и марганца(II) с анионами замещенных малоновых кислот (диметилмалоновая, диэтилмалоновая, аллилмалоновая, циклобутан-1,1-дикарбоновая, бутилмалоновая, бензилмалоновая, циклопропан-1,1-дикарбоновая кислоты) и мостиковыми N-донорными гетероароматическими лигандами (пиразин, 4,4'-бипиридин, 1,2-бис(4-пиридил)этан, 1,2-бис(4-пиридил)этилен).

2. Определение состава и строения полученных соединений с помощью метода рентгеноструктурного анализа, а также других физико-химических методов (ИК-спектроскопия, элементный и рентгенофазовый анализ).

3. Анализ влияния заместителей в анионах кислот и условий синтеза (природы исходной соли металла, растворителя) на строение и состав соединений.

4. Изучение твердофазных фотохимических реакций в кристаллах фоточувствительных координационных соединений.

Научная новизна работы. Разработаны методики синтеза координационных соединений цинка(II), меди(II) и марганца(II) с анионами замещенных малоновых кислот (диметилмалоновая, диэтилмалоновая, аллилмалоновая, циклобутан-1,1-дикарбоновая, бутилмалоновая, бензилмалоновая, циклопропан-1,1-дикарбоновая кислоты) и N-донорными гетероароматическими лигандами (4,4'-бипиридин, 1,2-бис(4-пиридил)этан, 1,2-бис(4-пиридил)этилен).

Разработаны методики синтеза гетерометаллических смешаннолигандных координационных полимеров Cu(II)-Mn(II) путем постадийной сборки из исходного соединения $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2]$ (где cpdc^{2-} – дианионы циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты).

Установлены закономерности формирования малонатных координационных полимеров различной архитектуры в зависимости от исходных солей, сольватных систем и заместителя в анионе малоновой кислоты. Обнаружено, что для полимерных малонатов цинка(II) возможно образование как совершенно новых топологических сеток, так и ранее ненаблюдаемых в данном классе, или описанных только для малонатов меди(II).

Проведены реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения в твердой фазе по типу «монокристалл-монокристалл» с образованием новых координационных полимеров цинка(II) и меди(II). Впервые методом рентгеноструктурного анализа было установлено строение продукта для реакции твердофазного *кросс*-[2+2]-фотоциклоприсоединения, протекающей между лигандами МОКП.

Теоретическая и практическая значимость работы. Вклад в развитие химии гомо- и гетерометаллических координационных полимеров. Синтез и изучение гомометаллических (Zn^{II} , Cu^{II} , Mn^{II}) и гетерометаллических координационных полимеров Cu(II)-Mn(II) расширяет знания о возможностях дизайна и синтеза материалов с заданными свойствами, обусловленными сочетанием различных металлов в структуре.

Развитие представлений о процессах фотохимических превращений в координационных полимерах. Обнаружение новых примеров двухстадийных фотохимических процессов с потерей растворителя и последующей фотореакцией, а также данные о возможности *кросс*-[2+2]-фотоциклизации способствуют развитию теории твердофазных превращений в координационных полимерах и пониманию механизмов перестройки структуры под воздействием внешних факторов.

Полученная методика *кросс*-[2+2]-фотоциклоприсоединения 1,2-бис(4-пиридил)этилена и аллилмалоновой кислоты является универсальной по отношению к другим органическим соединениям с олефиновыми фрагментами и может быть использована для синтеза широкого круга производных малоновой кислоты, в том числе функционализированных по заместителю.

Расширение базы данных о топологических сетках координационных полимеров. Открытие новых топологических сеток координационных полимеров на основе малонатов вносит вклад в развитие ретикулярной химии и способствует созданию базы данных для дизайна новых материалов с заданными свойствами.

Полученные фоточувствительные координационные соединения могут послужить основой для создания материалов с фотоизменяемыми свойствами.

Положения, выносимые на защиту. Методики синтеза новых координационных полимеров цинка(II), меди(II) и марганца(II) с анионами диметилмалоновой, диэтилмалоновой, аллилмалоновой, циклобутан-1,1-дикарбоновой, бутилмалоновой, бензилмалоновой кислот и мостиковыми N-донорными лигандами.

Методики синтеза новых гетерометаллических координационных полимеров Cu(II)-Mn(II) с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты и мостиковыми N-донорными лигандами.

Анализ данных по изучению влияния природы ионов металлов, заместителя в замещенных малоновых кислотах и N-донорных лигандов на структуру и топологию координационных полимеров.

Результаты исследования фотохимических свойств полученных координационных соединений цинка(II) и меди(II).

Степень достоверности результатов и методы исследования. Достоверность результатов работы подтверждается несколькими независимыми методами исследования, которые согласуются между собой, что получены при использовании современного сертифицированного оборудования. Строение всех новых соединений установлено методом РСА, синтетические методики приводят к хорошо воспроизводимым результатам. Полученные данные не противоречат друг другу и хорошо воспроизводятся.

Апробация результатов. Результаты работы были представлены на шести Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2017-2020 гг., 2023 г., 2024 г.), XXVII Менделеевской конференции молодых ученых (г. Уфа, 2017 г.), двух международных Чугаевских конференциях (г. Нижний Новгород, 2017 г. и г. Туапсе, 2021 г.), II Байкальской школе-конференции по химии (г. Иркутск, 2018 г.), двух всероссийских конференциях по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2018» и «Кластер-2022» (г. Астрахань, 2018 г. и г. Нижний Новгород, 2022 г.), Международной конференции «Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures)» (г. Нижний Новгород, 2019 г.), «New Emerging Trends in Chemistry» Conference (NewTrendsChem-2023) (Армения, г. Ереван, 2023 г.). Работа выполнена в рамках реализации проектов Российского научного фонда №19-73-10181, №17-13-01442, а также в соответствии с Госзаданием ИОНХ РАН.

Публикации по теме исследования. Результаты работы представлены в 5 публикациях в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Сделано 14 докладов на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора. Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема синтетической экспериментальной работы: проведение синтеза, подбора условий синтеза, направленных на получения МОКП различного строения, выделения и очистки полученных

соединений, поиска оптимальных методик синтеза, а также проведения ИК-спектроскопических исследований. Автором выполнен литературный обзор, посвященный теме исследования. Автор принимал участие в интерпретации и анализе полученных данных, разработке задач и плана работы, формулировании выводов.

Соответствие специальности 1.4.1 – Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует пп. 1–3, 5–7 паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки).

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 161 странице и содержит 119 рисунков, 9 схем. Основное содержание объединяет в себя три главы с обсуждением литературных данных, методик эксперимента и обсуждения результатов работы. Также приводятся основные выводы, список цитируемой литературы и сокращения, используемые в работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования координационных полимеров 3d-металлов с анионами замещенных малоновых кислот и мостиковыми N-донорными лигандами. Сформулированы цели и задачи диссертационной работы, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены личный вклад автора, сведения по апробации работы и структуре диссертации.

Обзор литературы (глава 1) вводит понятие «координационный полимер» и их классификацию по размерности согласно рекомендациям ИЮПАК. Приводится краткая история развития исследований, посвященных классу МОКП. В обзоре литературы рассматриваются основные методы синтеза координационных полимеров переходных металлов. Затем следует обзор координационных полимеров с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов с N-донорными мостиковыми лигандами, ранжированный по увеличению протяженности N-донорного лиганда, в котором рассмотрено строение и описаны свойства и полученных МОКП. В конце обзора литературы формируется цель работы и обосновывается выбор объектов исследования.

Экспериментальная часть (глава 2) содержит перечень использованных в работе реактивов и оборудования. Приведены методики синтеза соединений, данные СНН-анализа и ИК-спектроскопии.

Глава **Обсуждение результатов (глава 3)** содержит 5 разделов. Представлены результаты синтеза и структурного исследования новых координационных соединений, полученных на основе анионов замещенных малоновых кислот и мостиковых N-донорных лигандов (4,4'-бипиридина (4,4'-bipy), 1,2-бис(4-пиридил)этана (bra) и 1,2-бис(4-пиридил)этилена (bre)). Выбор данных лигандов обусловлен их способностью к образованию МОКП различного строения, а также возможностью проведения реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения для соединений, содержащих непердельные связи (аллилмалоновая кислота, 1,2-бис(4-пиридил)этилен) (см. таблицы 1-3). В качестве металлоцентров были выбраны цинк(II), медь(II) и марганец(II), атомы которых отличаются по электронному строению, что сказывается на структуре и, как следствие, топологии образующихся координационных полимеров. Особое внимание было уделено изучению влияния заместителей в замещенных малоновых кислотах на структуру и топологию координационных полимеров. В работе использованы диметилмалоновая (H_2Me_2mal), диэтилмалоновая (H_2Et_2mal), аллилмалоновая (H_2Amal), бутилмалоновая (H_2Bumal), бензилмалоновая (H_2Bzmal) и циклобутан-1,1-дикарбоновая кислоты (H_2cbdc). Варьирование заместителей в кислотах позволяет оценить их влияние на координационную сферу атома металла и, как следствие, на тип связывания и упаковку молекул в кристаллической решетке. Кроме того, была исследована возможность получения гетерометаллических координационных полимеров на основе меди(II) и марганца(II) с использованием комплекса $[Mn(H_2O)_6][Cu(cpdc)_2(H_2O)_2]$ в качестве исходного соединения, что позволило получить гетерометаллические координационные полимеры с анионами циклопропан-

1,1-дикарбоновой кислоты в составе. Для части полученных координационных соединений была исследована возможность проведения твердофазного [2+2]-фотоциклоприсоединения под действием ультрафиолетового излучения, что приводит к образованию новых МОКП.

3.1 Координационные полимеры Zn^{II}

Таблица 1 – Полученные и структурно охарактеризованные соединения цинка(II) 1–18 (указаны выбор исходной соли, формула, размерность упаковки и тип топологической сетки)

№	Анион в исходной соли Zn ^{II}	Формула соединения	Размерность упаковки	Тип топологической сетки
1	ОAc ⁻ или NO ₃ ⁻	[Zn ₂ (H ₂ O) ₂ (4,4'-bipy)(Me ₂ mal) ₂] _n	3D	ins
2	ОAc ⁻	[Zn ₂ (H ₂ O) ₂ (4,4'-bipy)(Amal) ₂] _n	3D	ins
3	ОAc ⁻	[Zn ₂ (H ₂ O) ₂ (bpe)(Amal) ₂] _n	3D	ins
4	ОAc ⁻ или NO ₃ ⁻	{[Zn(bpa)(Me ₂ mal)]·H ₂ O} _n	3D	zst
5	ОAc ⁻	{[Zn(bpe)(Me ₂ mal)]·H ₂ O} _n	3D	zst
6	ОAc ⁻ или NO ₃ ⁻	{[Zn(bpa)(Et ₂ mal)]·0.38H ₂ O} _n	3D	igc1
7	ОAc ⁻	{[Zn(bpe)(Et ₂ mal)]·0.25bpe} _n	3D	zst
8	NO ₃ ⁻	[Zn(bpe)(HMe ₂ mal) ₂] _n	1D	2C1
9	NO ₃ ⁻	{[Zn(H ₂ O) ₄ (4,4'-bipy)](HEt ₂ mal) ₂ ·(4,4'-bipy)·2H ₂ O} _n	1D	2C1
10	ОAc ⁻	{[Zn(4,4'-bipy) _{1.5} (Et ₂ mal)]·H ₂ O} _n	2D	hcb
11	NO ₃ ⁻	{[Zn(H ₂ O)(4,4'-bipy)(Et ₂ mal)]·0.5EtOH·1.5H ₂ O} _n	2D	sql
12	SO ₄ ²⁻	{[Zn ₄ (H ₂ O) ₂ (4,4'-bipy) ₃ (Et ₂ mal) ₄]·6H ₂ O} _n	2D	bey
13	NO ₃ ⁻	[Zn(H ₂ O) ₄ (bpe) ₂](HEt ₂ mal) ₂	0D	
14	ОAc ⁻	{[Zn(bpa)(cbdc)]·H ₂ O} _n	3D	zst
15	NO ₃ ⁻	{[Zn(bpe)(cbdc)]·H ₂ O} _n	3D	zst
16	ОAc ⁻	[Zn ₂ (H ₂ O) ₂ (bpe)(cbdc) ₂] _n	3D	ins
17	ОAc ⁻	[Zn ₂ (H ₂ O) ₂ (4,4'-bipy)(Bumal) ₂] _n	2D	cpr
18	ОAc ⁻	[Zn ₂ (H ₂ O) ₂ (bpa)(Bumal) ₂] _n	3D	ins

Обнаружено, что реакция ацетата или нитрата цинка(II) с диметилмалоновой кислотой (H₂Me₂mal) в присутствии 4,4'-бипиридина (4,4'-bipy) в соотношении 1:1:2 в водно-ацетонитрильной среде приводит к образованию [Zn₂(H₂O)₂(4,4'-bipy)(Me₂mal)₂]_n (1), который представляет собой 3D-координационный полимер (рис. 1, схема 1)

В 1 атомы цинка(II) находятся в октаэдрическом окружении (ZnO₅N). Одно координационное место металлоцентра занимает атом кислорода координированной молекулы воды (Zn–O 2.095(3) Å). Остальные четыре координационных места принадлежат атомам кислорода трех дианионов кислоты, которые вместе с атомами металла участвуют в образовании слоя. Один Me₂mal²⁻ координируется к атому металла с образованием шестичленного хелатного цикла (Zn–O 2.076(2) Å), занимая два координационных места у одного атома цинка(II). С двумя соседними атомами металла анион связывается через атомы кислорода, не участвующими в образовании хелатного

цикла (Zn–O 2.076(2)-2.106(2) Å). Молекулы 4,4'-бипиридина координируются к двум атомам цинка(II) соседних слоев, достраивая полимер до каркасной структуры (Zn–N 2.149(4) Å).

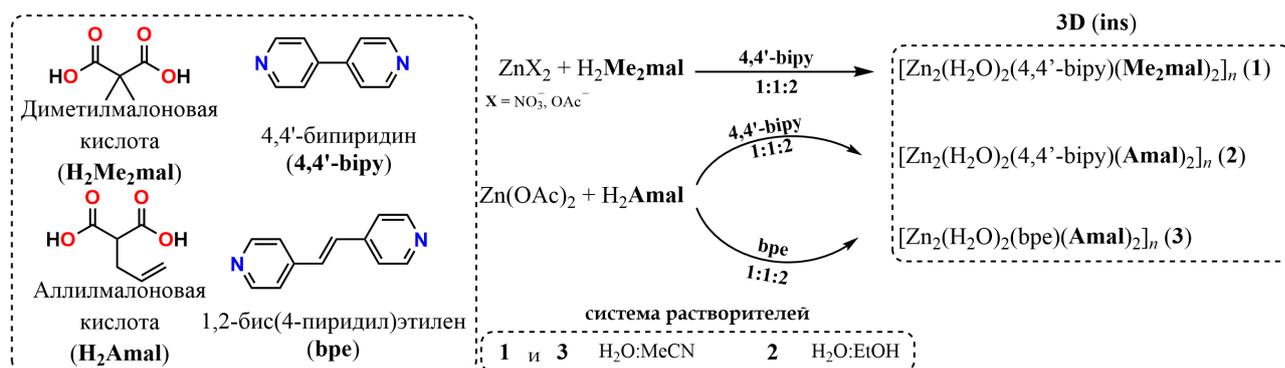


Схема 1 – Синтез координационных полимеров цинка(II) каркасной структуры **ins** с анионами диметилмалоновой (**1**) и аллилмалоновой (**2** и **3**) кислот

Использование аллилмалоновой кислоты (H₂Amal) в синтезе с 4,4'-бипиридином и ацетатом цинка в водно-этанольной среде приводит к образованию каркасного полимера [Zn₂(H₂O)₂(4,4'-bipy)(Amal)₂]_n (**2**) с наблюдаемым в **1** типом топологической сетки **ins**. Замена диметилмалоновой кислоты на аллилмалоновую не оказывает значительного влияния на строение полимера, даже при увеличении стерической протяженности заместителя в анионе замещенной малоновой кислоты (Zn–O 2.0865(19)-2.1120(18) Å; Zn–O(H₂O) 2.1177(17) Å; Zn–N 2.161(2) Å) (рис. 2, схема 1).

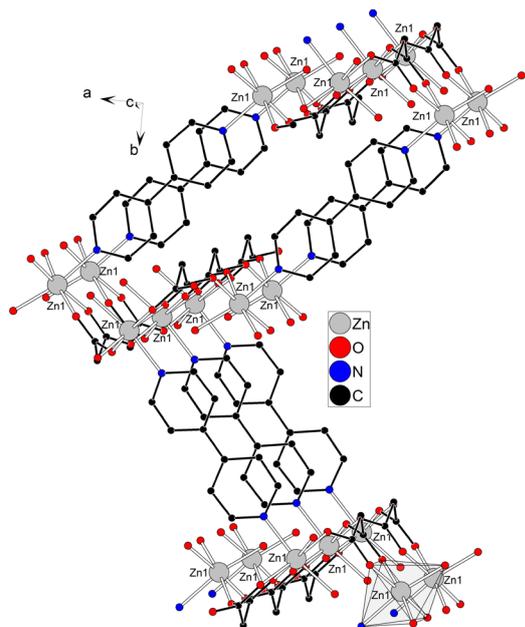


Рис. 1 – Фрагмент каркаса в **1** (метильные заместители при анионах кислот и атомы водорода не показаны)

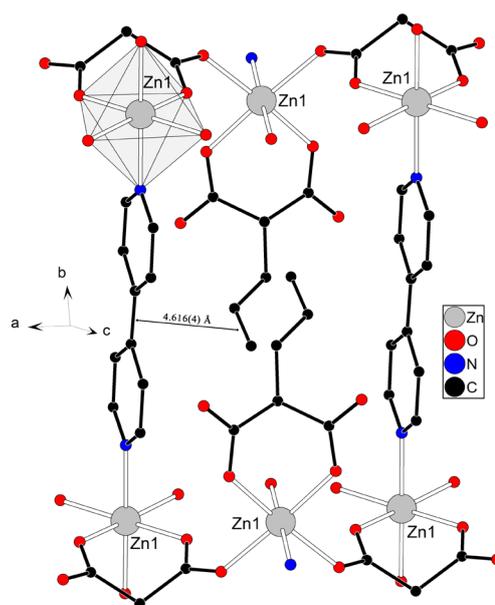


Рис. 2 – Фрагмент каркаса в **2** (атомы водорода и часть аллильных заместителей не показаны)

Замена 4,4'-бипиридина на протяженный фотоактивный N-донорный лиганд 1,2-бис(4-пиридил)этилен (bpe) позволяет получить каркасный координационный полимер [Zn₂(H₂O)₂(bpe)(Amal)₂]_n (**3**) (схема 1), в котором координационный полиэдр цинка(II) также имеет октаэдрическую геометрию (ZnO₅N). Молекула воды координирована монодентатно (Zn–O 2.1245(10) Å), анион образует хелатный цикл с атомом металла (Zn–O 2.0873(10)-2.1032(11) Å). Молекула bpe проявляет мостиковую функцию и связывает два атома цинка(II) (Zn–N 2.1525(12) Å). В **3** олефиновые фрагменты молекул bpe расположены на расстоянии >7 Å друг от друга, что препятствует реакции их [2+2]-фотоциклоприсоединения. Однако, в данном координационном полимере присутствуют анионы аллилмалоновой кислоты и молекулы bpe, олефиновые фрагменты

которых находятся на расстоянии (3.957(3) Å), способствующем реализации их *кросс-фотоциклоприсоединения* (см. раздел 3.5.).

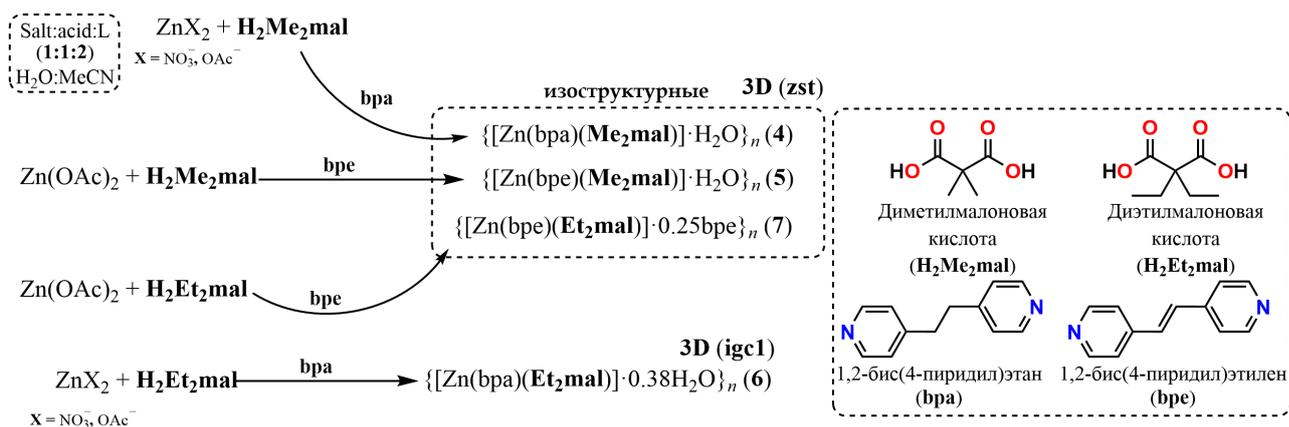


Схема 2– Синтез координационных полимеров цинка каркасной структуры **zst** и **igc1** с анионами диметилмалоновой (4 и 5) и диэтилмалоновой (6 и 7) кислот

Для диметилмалоновой кислоты при сохранении условий синтеза и соотношения исходных веществ как в **1** и использовании в качестве N-донорного лиганда 1,2-бис(пиридил)этана (bpa) был синтезирован координационный полимер $\{[Zn(bpa)(Me_2mal)] \cdot H_2O\}_n$ (**4**) (рис. 3, схема 2), в котором атомы цинка(II) находятся в искаженном тетраэдрическом окружении (ZnO₂N₂). В **4** реализуется трехмерная архитектура с топологической сеткой **zst**, а строение полимера можно рассматривать как параллельно упакованные зигзагообразных цепи $\{ZnMe_2mal\}_n$ (Zn–O 1.968(2), 1.974(2) Å), в которых связывание реализуется посредством мостиковой бисмонодентатной координации дианионов. Такие цепи соединяются с соседними четырьмя цепями за счет нейтральных мостиковых N-донорных лигандов bpa (Zn–N 2.015(2)-2.032(2) Å).

При замене 1,2-бис(пиридил)этана на 1,2-бис(пиридил)этилен в реакции с ацетатом цинка(II), образуется $\{[Zn(bpe)(Me_2mal)] \cdot H_2O\}_n$ (**5**) (схема 2). Соединение **5** изоструктурно **4** и имеет аналогичную трехмерную топологическую сеть **zst**. В данном полимере анионы диметилмалоновой кислоты фиксируют расстояние между атомами цинка(II) внутри цепей $\{ZnMe_2mal\}_n$ равным 5.8 Å (Zn–O 1.9684(19)-1.9832(19) Å). Наличие в составе фотоактивного лиганда bpe в данном случае позволяет провести реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения (см. раздел 3.5).

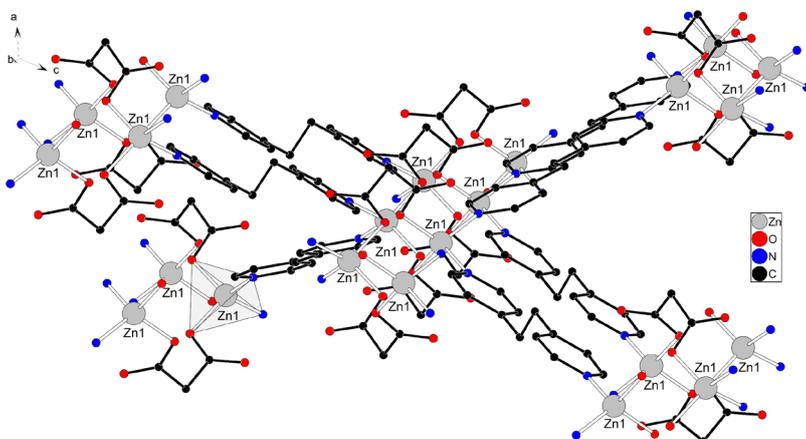


Рис. 3 – Фрагмент каркаса в **4** (метильные заместители, сольватные молекулы воды и атомы водорода не показаны)

Реакция ацетата или нитрата цинка(II) с диэтилмалоновой кислотой (H₂Et₂mal) в присутствии 1,2-бис(пиридил)этана (bpa) в соотношении 1:1:2 приводит к образованию $\{[Zn(bpa)(Et_2mal)] \cdot 0.38H_2O\}_n$ (**6**) (схема 2) каркасной структуры схожего строения с **4** и **5**. В данном соединении также обнаружены параллельные зигзагообразные $\{ZnEt_2mal\}_n$ цепочки (Zn–O 1.926(5)-1.941(6) Å), которые соединены мостиковыми bpa (Zn–N 2.003(6)-2.024(5) Å). Расположение молекул bpa в топологической сетке отличается от расположения при топологии **zst**. Тем самым, в данном координационном полимере показана реализация новой топологической сетки 4-с с точечным символом (6⁵.8), которая была зарегистрирована в коллекции ToposPro TTD под именем **igc1**.

Дальнейшая замена 1,2-бис(пиридил)этана на 1,2-бис(4-пиридил)этилен приводит к образованию координационного полимера $\{[Zn(bpe)(Et_2mal)] \cdot 0.25bpe\}_n$ (7), но только при использовании ацетата цинка(II) в качестве исходной соли (схема 2). В данном случае координационный полимер обладает каркасной топологией **zst** и является изоструктурным 4. Атомы цинка(II) находятся в тетраэдрическом окружении (ZnO_2N_2) с мостиковыми Et_2mal^{2-} ($Zn-O$ 1.954(3)-1.958(4) Å) и *bpe* ($Zn-N$ 2.020(3)-2.026(4) Å). В 7 в отличие от 6, сольватными молекулами выступают молекулы N-донорного лиганда.

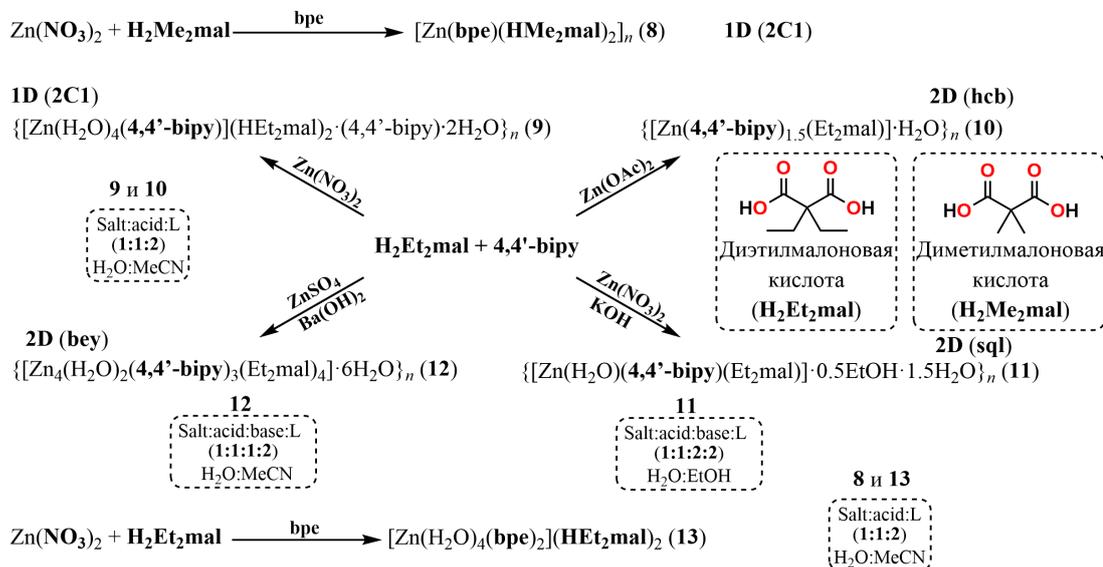


Схема 3 – Синтез координационных полимеров цинка(II) с анионами диметилмалоновой (8) и диэтилмалоновой (9-13) кислот

Использование в качестве исходной соли нитрата цинка(II) с диметилмалоновой кислотой (H₂Me₂mal) приводит к образованию линейного координационного полимера $[Zn(bpe)(HMe_2mal)_2]_n$ (8) (рис. 4), в составе которого присутствуют протонированные анионы диметилмалоновой кислоты. В данном случае только N-донорный лиганд выступает в качестве мостикового лиганда ($Zn-N$ 2.0410(12) Å), в то время как анион монодентатно координирован атомом металла ($Zn-O$ 1.9802(11) Å). Использование нитрата цинка(II) уже в случае с диэтилмалоновой кислотой (H₂Et₂mal) и 4,4'-бипиридином в соотношении 1:1:2 в системе вода-ацетонитрил приводит к образованию $\{[Zn(H_2O)_4(4,4'-bipy)](HEt_2mal)_2 \cdot (4,4'-bipy) \cdot 2H_2O\}_n$ (9) (рис. 5). В соединении 9 формируется линейная цепочечная структура, в которой атомы цинка(II) находятся в октаэдрическом окружении (ZnO_4N_2), построенном из четырех атомов кислорода координированных молекул воды ($Zn-O$ 2.1040(7)-2.1072(7) Å) и двух атомов азота 4,4'-бипиридина ($Zn-N$ 2.1416(11)-2.1639(10) Å). Однако, в 9 связывание в полимерную структуру происходит исключительно за счет мостиковой функции соответствующего N-донорного лиганда, а протонированный анион диэтилмалоновой кислоты выступает как противоион. Кроме того, в 9 часть молекул 4,4'-бипиридина присутствует в качестве сольватных молекул.

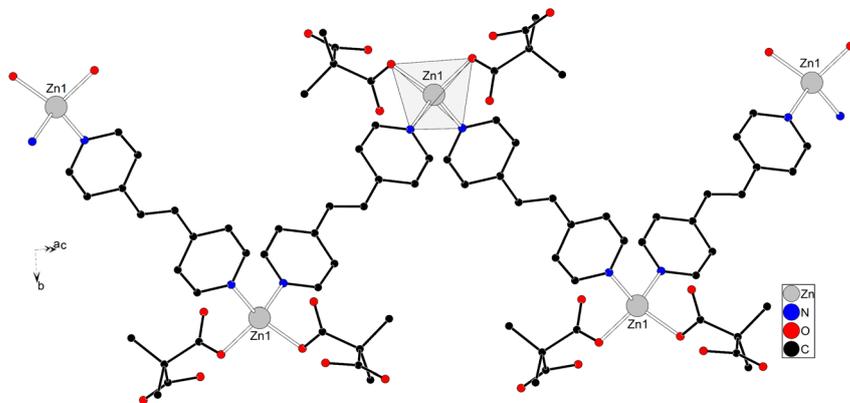


Рис. 4 – Фрагмент полимерной цепи в 8 (атомы водорода не показаны)

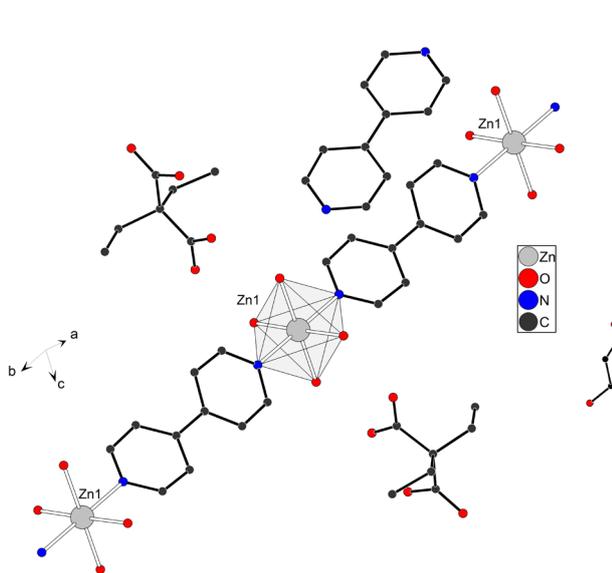


Рис. 5 – Фрагмент полимерной цепи в **9** (атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны)

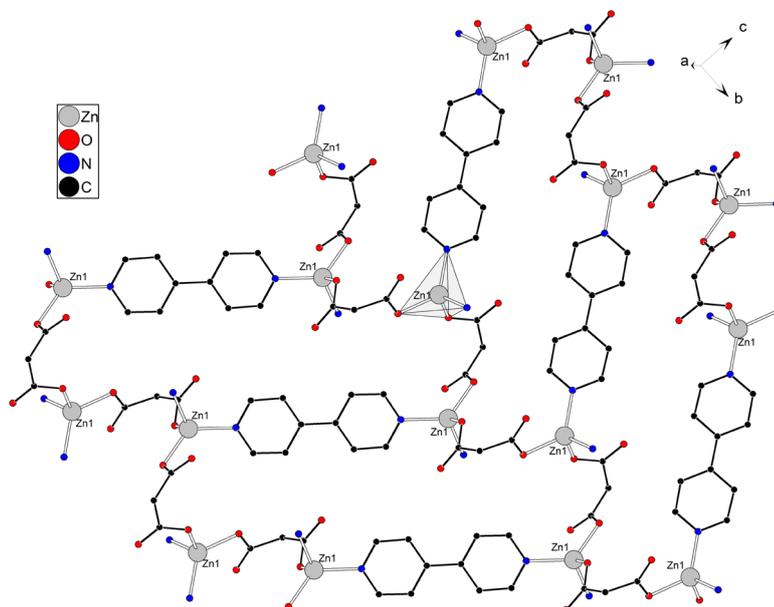


Рис. 6 – Фрагмент слоя в **10** (атомы водорода, этильные заместители и часть выходящих из плоскости N-донорных лигандов и не показаны)

Синтез с использованием диэтилмалоновой кислоты, ацетата цинка(II) и в соотношении 1:1:2 в водно-ацетонитрильной среде приводит к образованию слоистого полимера $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_{1.5}(\text{Et}_2\text{mal})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n\}$ (**10**) (рис. 6, схема 3). $\text{Et}_2\text{mal}^{2-}$ соединяют атомы металла в зигзагообразную цепочку ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.9407(16)-1.9683(15) Å). Данные цепи связываются молекулами 4,4'-бипиридина слои с топологией сот **hcb** ($\text{Zn}-\text{N}$ 2.0407(18) Å).

Введение гидроксида калия для депротонирования кислоты *in situ*, и последующее использование калиевой соли диэтилмалоновой кислоты в синтезе в водно-этанольной системе приводит к получению $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bipy})(\text{Et}_2\text{mal})\cdot 0.5\text{EtOH}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]_n\}$ (**11**) (рис. 7, схема 3).

Данный полимер имеет слоистую структуру с плоскочувратной топологией **sql**, которая ранее среди малонатных полимеров цинка(II) была обнаружена лишь у одного координационного полимера $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})(\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{mal})(\text{H}_2\text{O})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n\}$ [7]. Синтез координационного полимера из полученной *in situ* бариевой соли диэтилмалоновой кислоты, сульфата цинка(II) и 4,4'-бипиридина в водно-ацетонитрильной среде также приводит к получению слоистого полимера – $\{[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n\}$ (**12**).

В случае использования нитрата цинка(II) образуется мооядерный комплекс $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2](\text{HEt}_2\text{mal})_2$ (**13**) (схема 3), в котором все анионы HEt_2mal^- являются внешнесферными (рис. 9), а молекулы 4,4'-бипиридина монодентатно координированы атомом цинка(II). В **13** бпе расположены параллельно и расстояние между эквивалентными атомами составляет 3.7366(3) Å. Комплекс подвергается [2+2]-циклоприсоединению, в результате происходит 0D→1D фотореакция с образованием нового координационного полимера (см. раздел 3.5).

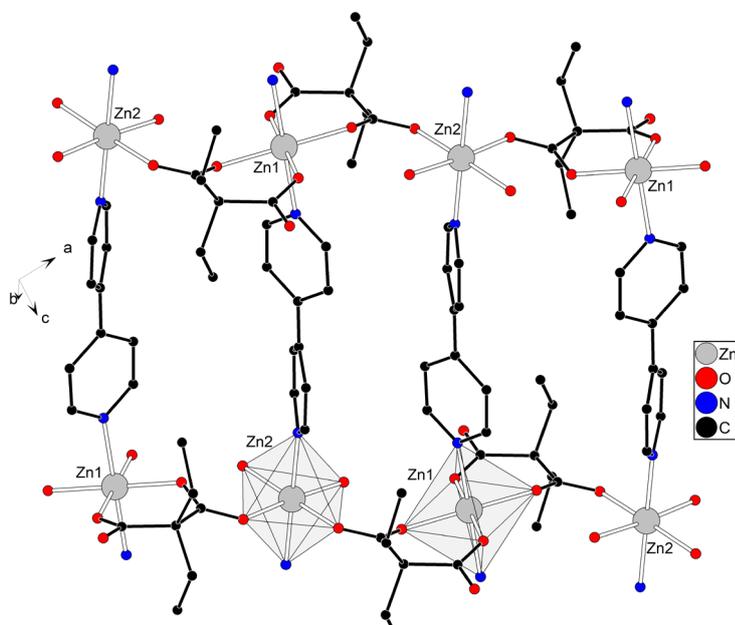


Рис. 7 – Фрагмент слоя в **11** (атомы водорода и сольватные молекулы не показаны)

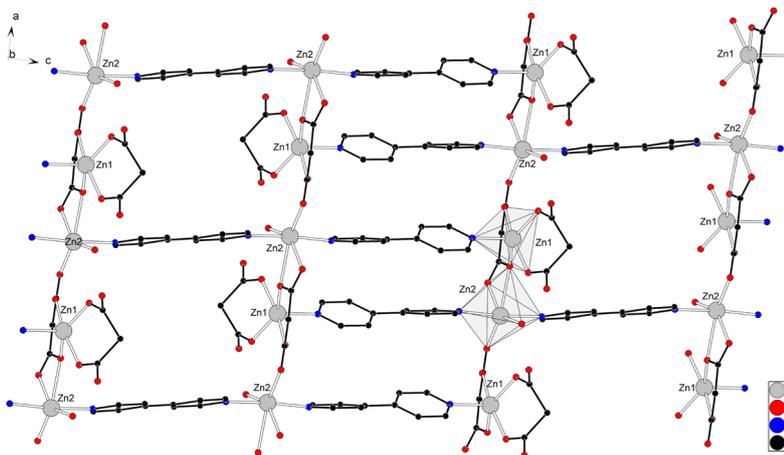


Рис. 8 – Фрагмент слоя в **12** (атомы водорода и сольватные молекулы не показаны)

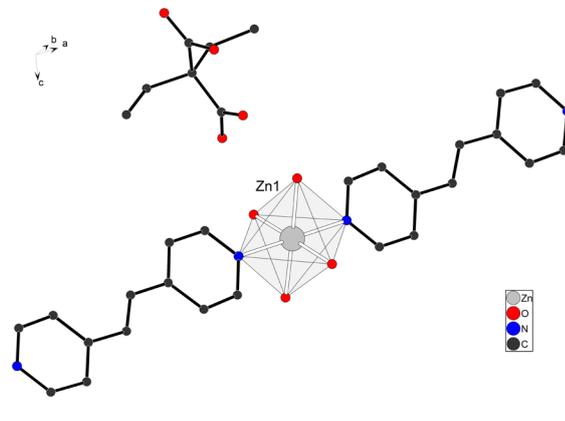


Рис. 9 – Структура комплекса **13** (атомы водорода не показаны)

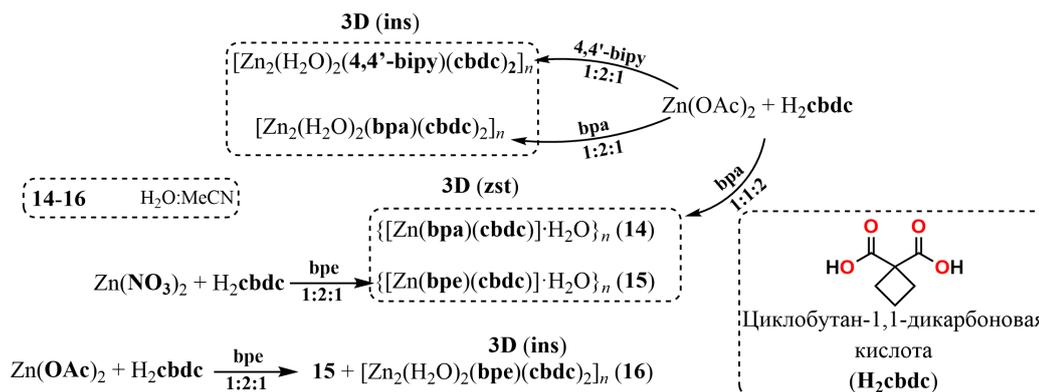


Схема 4 – Синтез координационных полимеров цинка(II) с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (**14-16**)

Получено 3 новых полимера цинка(II) с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (схема 4). При взаимодействии ацетата цинка(II) с избытком циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (**H₂cbdc**) и соответствующим мостиковым N-донорного лигандом (4,4'-bipy и bpa) в соотношении 1:2:1 образуются ранее описанные в литературе изоструктурные координационные полимеры $[Zn_2(H_2O)_2(4,4'-bipy)(cbdc)_2]_n$ и $[Zn_2(H_2O)_2(bpa)(cbdc)_2]_n$. Использование избытка N-донорного лиганда вместо избытка кислоты, кардинально влияет на строение образующегося продукта. В случае соединений с bpa образуется топологической сеткой **zst** (схема 4). Необходимо отметить, что среди циклобутан-1,1-дикарбоксилатов цинка(II) ранее были известны только каркасные полимеры с топологической сеткой **ins**.

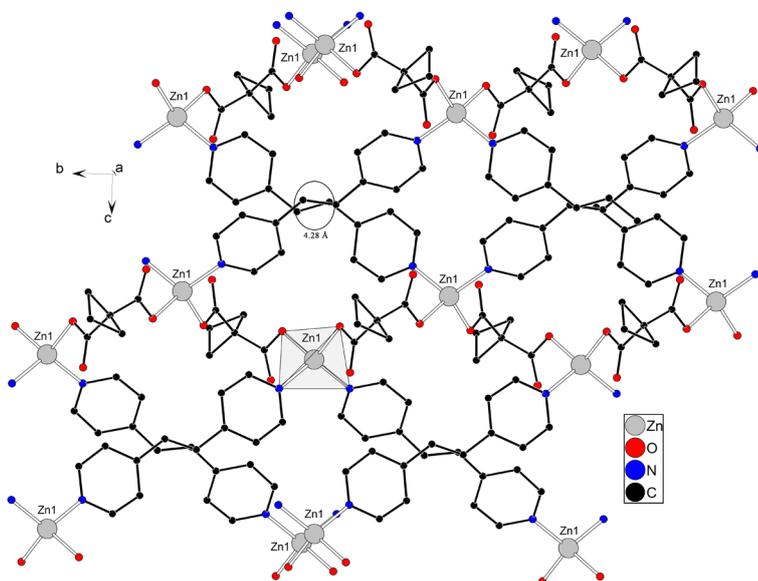


Рис. 10 – Фрагмент полимера **15** (атомы водорода и сольватные молекулы не показаны)

Каркасный полимер $\{[Zn(bpa)(cbdc)] \cdot H_2O\}_n$ (**14**) с топологической сеткой **zst** (схема 4). Необходимо отметить, что среди циклобутан-1,1-дикарбоксилатов цинка(II) ранее были известны только каркасные полимеры с топологической сеткой **ins**.

Координационный полимер каркасной структуры $\{[Zn(bpe)(cbdc)] \cdot H_2O\}_n$ (**15**) (рис. 10, схема 4) образуется при использовании избытка циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты в реакции с нитратом цинка(II) и bpe при соотношении 2:1:1, соответственно, с использованием воды и ацетонитрила в качестве растворителей. Топология полимера **14** соответствует сетке **zst**.

Межцентроидное расстояние между двумя молекулами *bpe* в **15** составляет 4.28 Å, угол между олефиновыми фрагментами – 29°, что предрасполагает к проведению реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (см. раздел 3.5).

При замене нитрата на ацетат цинка(II) в идентичных реакционных условиях образуется смесь полимеров **15** и $[Zn_2(H_2O)_2(bpe)(cbdc)_2]_n$ (**16**) в соотношении 0.88:0.12 (схема 4). В случае **16** слои, состоящие из $\{Zn(cbdc)\}$ звеньев, связываются друг с другом молекулами *bpe*, формируя каркасный координационный полимер, топология которого соответствует сетке **ins**. В этом соединении циклобутильные заместители располагаются между молекулами *bpe* и затрудняют реализацию фотореакций.

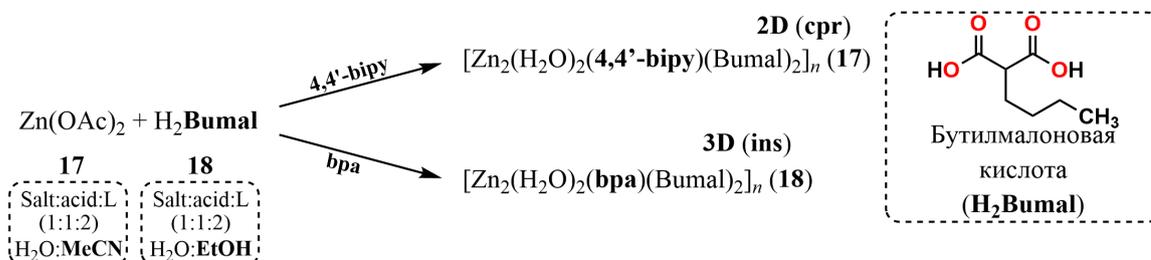


Схема 5 – Синтез координационных полимеров цинка(II) **17** и **18** с анионами бутилмалоновой кислоты

Ранее не было описано координационных полимеров цинка(II) с анионами бутилмалоновой кислоты (H_2Bumal) и мостиковыми N-донорными лигандами. В процессе работы было синтезировано два новых соединения $[Zn_2(H_2O)_2(4,4'-bipy)(Bumal)_2]_n$ (**17**) (рис. 11) и $[Zn_2(H_2O)_2(bpa)(Bumal)_2]_n$ (**18**) (схема 5). В случае **18** реализуется каркасная архитектура с топологической сеткой **ins**. Данный полимер образуется при взаимодействии ацетата цинка(II) с бутилмалоновой кислотой и двумя эквивалентами *bpa* в водно-этанольной среде. При использовании ацетата цинка(II), 4,4'-*bipy* и двух эквивалентов бутилмалоновой кислоты образуется координационный полимер слоистой структуры с топологией **cpr**.

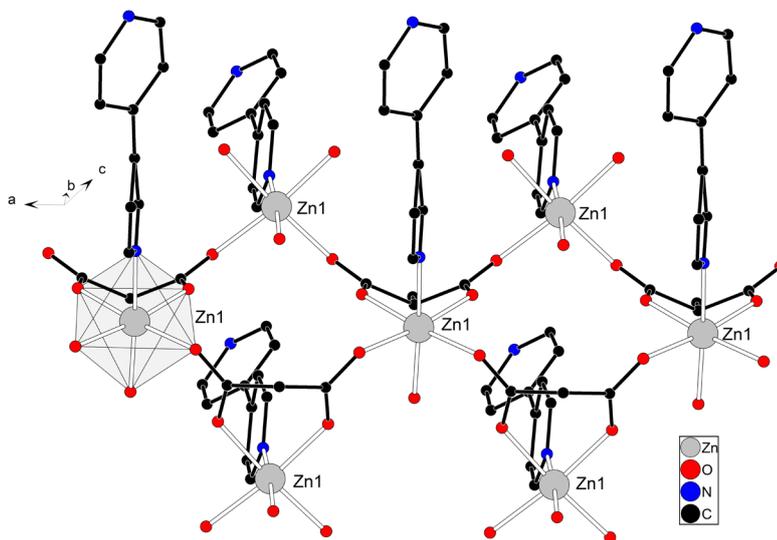


Рис. 11 – Фрагмент слоя в **17** (атомы водорода и бутильные заместители не показаны)

Строение **17** можно описать, как несвязанные между собой слои $\{Zn-Bumal\}_n$. Состав и строение координационного полиэдра в структуре характерно для каркасных полимеров с топологией **ins**, где на атоме металла координированы по одной молекуле воды ($Zn-O$ 2.115(2) Å) и N-донорного лиганда, а четыре координационных места заняты атомами кислорода трех соседних $Bumal^{2-}$ ($Zn-O$ 2.096(2)-2.110(2) Å; $\angle O-Zn-O$ 84.97(9)°). Отличительной особенностью строения **17** по сравнению с вышеописанными соединениями является тип координации N-донорного 4,4'-*bipy* – он монодентатно координирован к атому цинка(II) ($Zn-N$ 2.158(3) Å) и не проявляет мостиковую функцию.

3.2. Координационные полимеры Mn^{II}

Таблица 2 – Полученные и структурно охарактеризованные соединения марганца(II) 19–25 (указаны выбор исходной соли, формула, размерность упаковки и тип топологической сетки)

№	Анион в исходной соли марганца(II)	Формула соединения	Размерность упаковки	Тип топологической сетки
19	ОАс ⁻ или NO ₃ ⁻	[Mn ₂ (H ₂ O) ₂ (4,4'-bipy)(Me ₂ mal) ₂] _n	3D	ins
20	NO ₃ ⁻	[Mn ₂ (H ₂ O) ₂ (bpa)(Me ₂ mal) ₂] _n	3D	ins
21	ОАс ⁻	[Mn ₂ (H ₂ O) ₂ (bpe)(Me ₂ mal) ₂] _n	3D	ins
22	NO ₃ ⁻	[Mn(H ₂ O) ₂ (4,4'-bipy)(HEt ₂ mal) ₂] _n	1D	2C1
23	ОАс ⁻	[Mn ₂ (H ₂ O) ₂ (4,4'-bipy)(Amal) ₂] _n	3D	ins
24	ОАс ⁻	[Mn ₂ (H ₂ O) ₂ (4,4'-bipy)(cbdc) ₂] _n	3D	ins
25	ОАс ⁻	[Mn ₂ (H ₂ O) ₂ (bpe)(cbdc) ₂] _n	3D	ins

Синтез с использованием водно-ацетонитрильной системы растворителей из нитрата или ацетата марганца(II), диметилмалоновой кислоты и 4,4'-bipy в соотношении 1:1:2 приводит к образованию каркасного полимера [Mn₂(H₂O)₂(4,4'-bipy)(Me₂mal)₂]_n (19). Образующееся соединение обладает строением аналогичным каркасным полимерам цинка(II) 1-3, 16 и 18 с топологией ins. В соединении 19 также наблюдается образование металл-диметилмалонатных слоев (Mn–O 2.147(18)-2.181(18) Å), которые связываются в каркас за счет мостиковых молекул 4,4'-бипиридина (Mn–N 2.279(16), 2.284(16) Å).

Соединение аналогичного строения было синтезировано при замене 4,4'-bipy на бра в синтезе с использованием нитрата марганца(II). Замена на более протяженный лиганд не приводит к кардинальным изменениям структуры в каркасном координационном полимере [Mn₂(H₂O)₂(bpa)(Me₂mal)₂]_n (20). При использовании bpe и ацетата марганца(II) образуется координационный полимер аналогичной структуры [Mn₂(H₂O)₂(bpe)(Me₂mal)₂]_n (21) (рис. 12). Наличие фотоактивного лиганда bpe с компланарным расположением олефиновых фрагментов ограничивается расстоянием между центрами кратных связей в молекулах bpe в данной топологии ins. Расстояние между фрагментами составляет 7.5 Å, что значительно больше значений, необходимых для проведения твердофазной [2+2]-фотоциклизации (расположение двойных связей должно находиться на расстоянии не

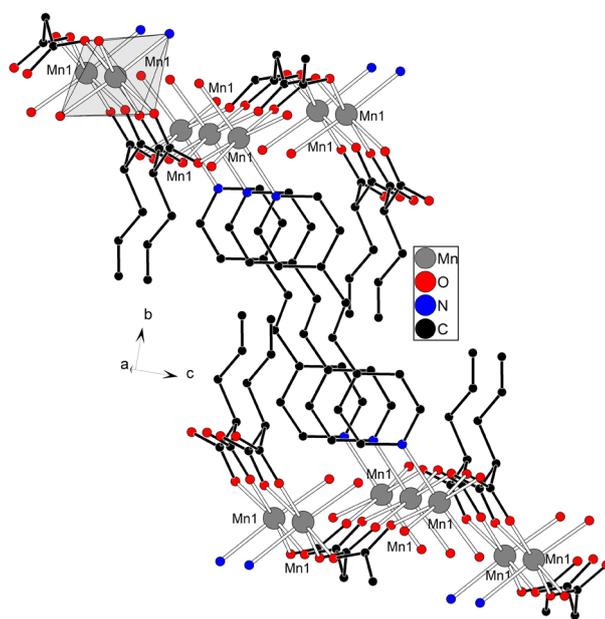


Рис. 12 – Фрагмент каркаса в 21 (атомы водорода не показаны)

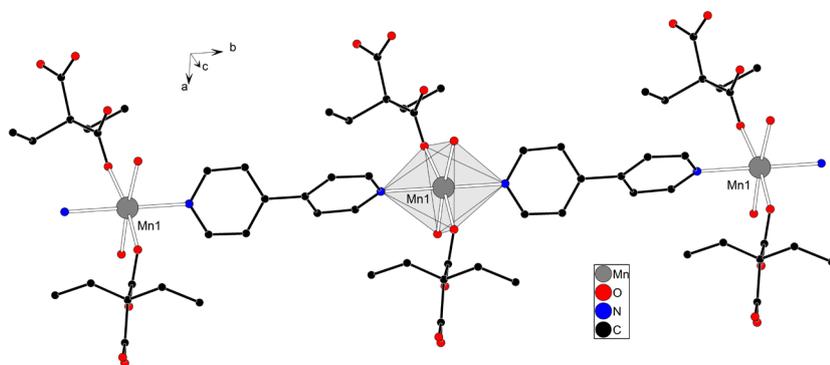


Рис. 13 – Фрагмент 22 (атомы водорода не показаны)

превышающим 4.2 Å) [6].

Если использование нитрата марганца(II) с 4,4'-бипиридином и диметилмалоновой кислотой позволяет получить каркасный полимер, то при замене на кислоты на диэтилмалоновую в

идентичных условиях синтеза был получен линейный полимер $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{HEt}_2\text{Mal})_2]_n$ (**22**) (рис. 13).

Протонированные по одной из двух карбоксильных групп, анионы диэтилмалоновой кислоты координированы атомом марганца(II) монодентатно ($\text{Mn}-\text{O}$ 2.1459(7) Å). Атомы марганца(II) находятся в октаэдрическом окружении (хромофор MnN_2O_4). Изменение типа координации диэтилмалонатных анионов с хелатно-монодентатного на исключительно монодентатный приводит к возможности координации на атом металла дополнительной молекулы N-донорного лиганда, в данном случае 4,4'-бипиридина, и второй молекулы воды ($\text{Mn}-\text{O}$ 2.1625(7) Å). Полимерная цепь реализуется за счет мостиковой функции 4,4'-бипиридина ($\text{Mn}-\text{N}$ 2.2822(12), 2.3148(12) Å).

Синтез из ацетата марганца(II) в аналогичных условиях с использованием аллилмалоновой и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислот приводит к образованию каркасных полимеров $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{Ama})_2]_n$ (**23**) и $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{cbdc})_2]_n$ (**24**). С анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты также было синтезировано соединение в составе которого вместо 4,4'-бипиридина был 1,2-бис(4-пиридил)этилен – $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})(\text{cbdc})_2]_n$ (**25**).

Большая часть полученных координационных полимеров марганца(II) **19-21** и **23-25** имеют каркасное строение и идентичный тип топологической сетки **ins**.

3.3 Координационные полимеры Cu^{II}

Таблица 3 – Полученные и структурно охарактеризованные соединения меди(II) **26–37** (указаны выбор исходной соли, формула, размерность упаковки и тип топологической сетки)

№	Анион в исходной соли Cu^{II}	Формула соединения	Размерность упаковки	Тип топологической сетки
26	OAc^- или NO_3^-	$\{[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_6(4,4'\text{-bipy})_4(\text{Me}_2\text{mal})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	3D	cds
27	OAc^-	$\{[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{HMe}_2\text{Mal})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$	1D	2C1
28	OAc^-	$\{[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	2D	sql
29	OAc^-	$\{[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{HMe}_2\text{mal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	1D	2C1
30	OAc^-	$\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bipy})(\text{Et}_2\text{mal})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D	sql
31	OAc^-	$\{[\text{Cu}_4(\text{bpa})_3(\text{Et}_2\text{mal})_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D	3,4,4 L13
32	OAc^-	$\{[\text{Cu}_2(\text{EtOH})(\text{bpa})(\text{Et}_2\text{mal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D	sql
33	OAc^-	$\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D	bey
34	NO_3^-	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{HBzmal})_2]_n$	1D	2C1
35	NO_3^-	$[\text{Cu}(\text{bpe})_2(\text{HBzmal})_2]$	0D	-
36	OAc^-	$\{[\text{Cu}_3(\text{bpe})_3(\text{Bzmal})_2(\text{OAc})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}\}_n$	3D	3,4 L99
37	OAc^-	$\{[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{mal})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$	2D	sql

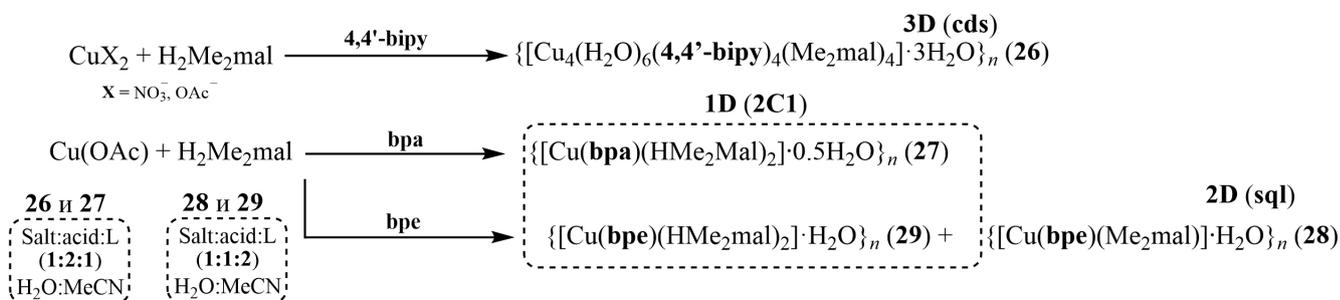


Схема 6 – Синтез координационных полимеров меди(II) **26-29** с анионами диметилмалоновой кислоты

В реакции ацетата меди(II) с диметилмалоновой кислотой и 4,4'-бипиридином в водно-ацетонитрильной среде при соотношении реагентов 1:2:1 образуется координационный полимер $\{[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_6(4,4'\text{-bipy})_4(\text{Me}_2\text{mal})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**26**) (рис. 14, схема 6). В **26** присутствуют четыре кристаллографически независимых атома меди(II). Каждый из двух типов лигандов связывает по два соседних атома меди(II) между собой, таким образом в полимере можно наблюдать гофрированные цепи «металл-анион» (Cu(октаэдр)–O 1.948(5)-1.963(5) Å; Cu(кв.пирамида)–O 1.950(4)-1.979(5) Å), которые связываются за счет N-донорных лигандов с еще четырьмя соседними цепями. В данном координационном полимере реализуется трехпериодическая топология **cfs**, которая также является одной из наиболее распространенных в семействе смешаннолигандных дикарбоксилатов меди(II), содержащих N-донорные гетероциклические лиганды. Также данный координационный полимер получается по реакции взаимодействия нитрата меди(II) с избытком 4,4'-bipy в соотношении 1:1:2 при сохранении системы растворителей.

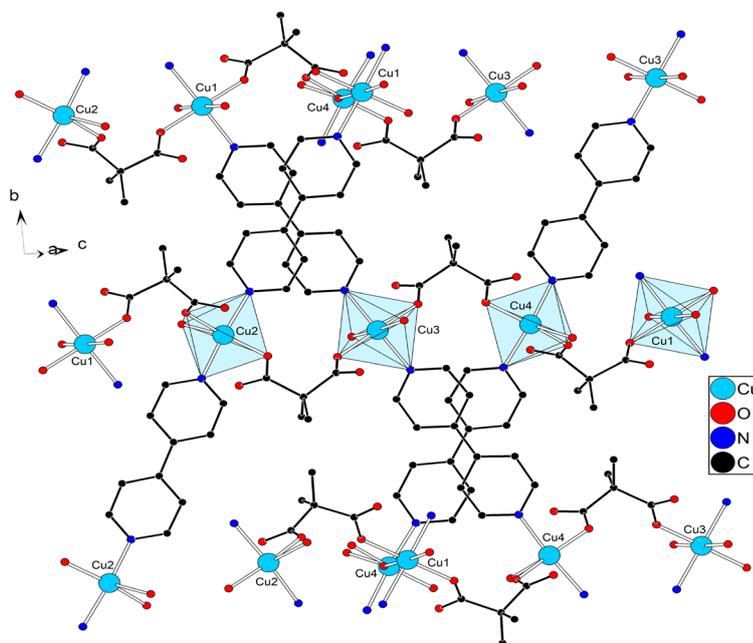


Рис. 14 – Фрагмент каркаса в **26** (атомы водорода не показаны)

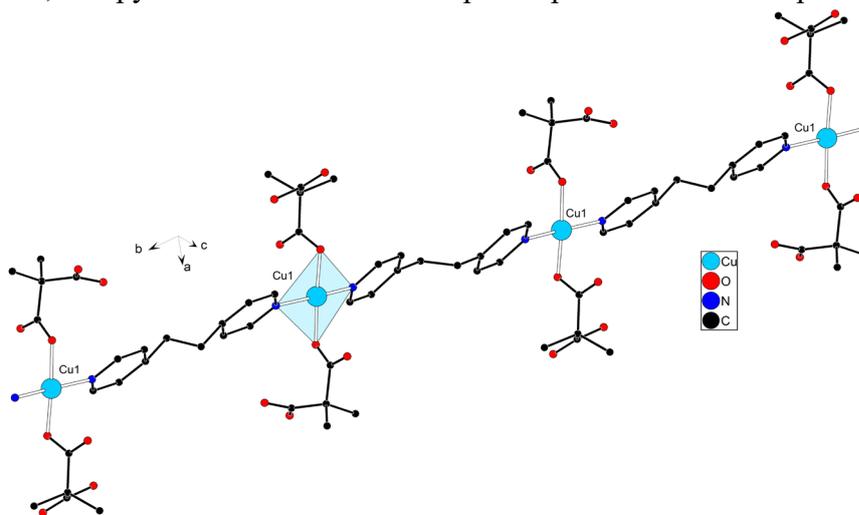


Рис. 15 – Фрагмент цепочки в **27** (атомы водорода не показаны)

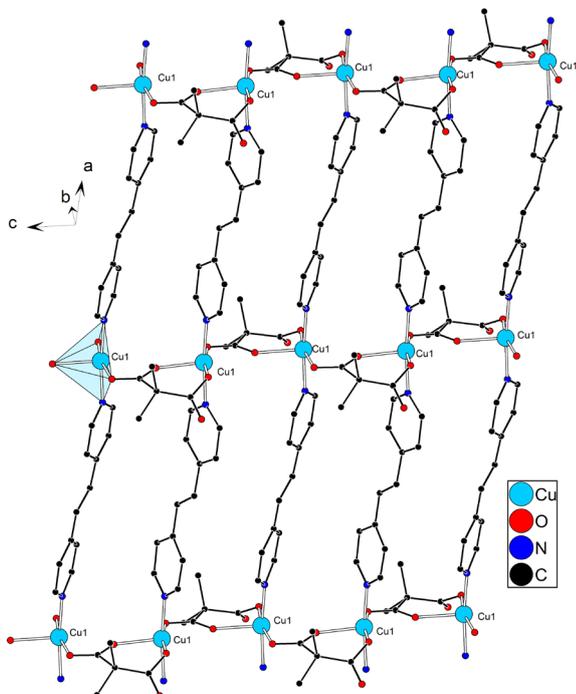


Рис. 16 – Фрагмент слоя **28**
(атомы водорода не показаны)

Координационный полимер $\{[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{HMe}_2\text{Mal})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**27**) образуется при замене 4,4'-bipy на bpa в синтезе из ацетата меди(II), аналогичном синтезу **26**. Соединение **27** является линейным полимером (рис. 15, схема 6), в которой мостиковая функция реализуется исключительно для bpa. Каждый bpa связывает между собой по два атома меди(II) ($\text{Cu}-\text{N}$ 2.007(2), 2.013(3) Å). Подобное строение наблюдалось для **8** при использовании bre, однако в случае с **27** реализуется одномерная линейная структура, в отличие от также одномерной, но зигзагообразной цепи в **8**.

Координационные полимеры $\{[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**28**) и $\{[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{HMe}_2\text{mal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**29**) образуются из водно-ацетонитрильной реакционной смеси: ацетат меди(II), диметилмалоновая кислота и bpe в соотношении 1:1:2. Соединение **29** изоструктурно **27**. Строение **28** соответствует слоистому координационному полимеру с топологией **sql** (рис. 16). Атом меди(II) в **28** имеет

квадратно-пирамидальное окружение (хромофор CuN_2O_3), построенное из трех атомов кислорода, которые принадлежат двум диметилмалонат-анионам ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.960(12)-2.159(14) Å), и двух атомов азота двух молекул bpe ($\text{Cu}-\text{N}$ 2.022(14)-2.040(13) Å). Каждый из лигандов соединяет два атома металла(II), однако, дианионы реализуют мостиково-хелатную координацию, с образованием шестичленного хелатного фрагмента на каждом из атомов металла.

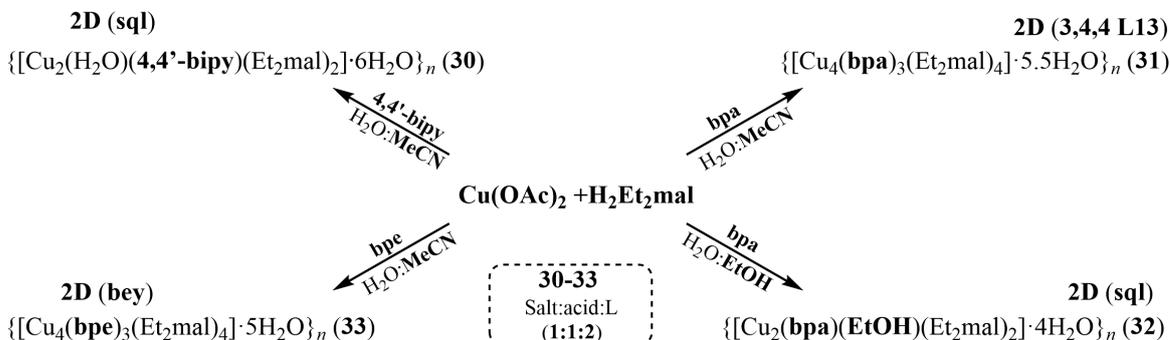


Схема 7 – Синтез полимеров меди(II) **30-33** с анионами диэтилмалоновой кислоты

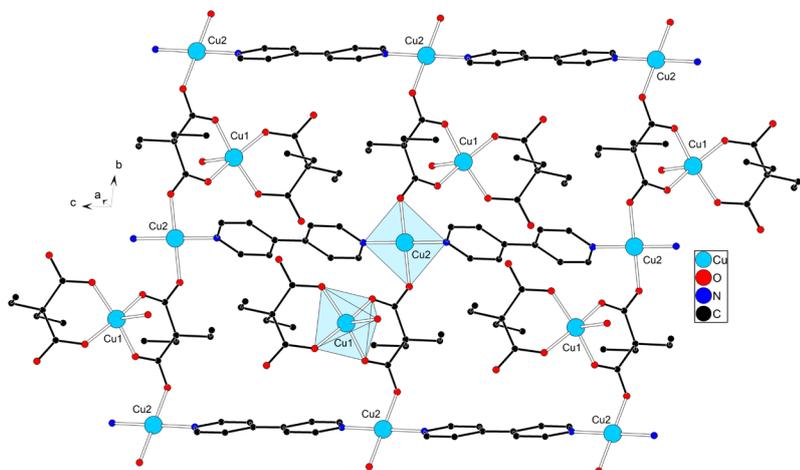


Рис. 17 – Фрагмент слоя в **30** (атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны)

Получено 4 новых слоистых координационных полимера меди(II) с анионами диэтилмалоновой кислоты (схема 7). Реакция ацетата меди(II) с диэтилмалоновой кислотой ($\text{H}_2\text{Et}_2\text{mal}$) и 1,2-бис(пиридил)этаном (bpa) в соотношении 1:1:2 в водно-ацетонитрильной смеси приводит к образованию координационного слоистого полимера с топологией **sql** – $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bipy})(\text{Et}_2\text{mal})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**30**) (рис. 17, схема 7), в котором для двух кристаллографически независимых атомов меди(II)

наблюдается квадратно-пирамидальное (Cu1) (Cu–O 1.922(7)-1.928(7) Å) с двумя хелатными шестичленными циклами и плоскоквадратное (Cu2) координационное окружение.

Замена реагента 4,4'-bipy на bpa позволяет получить координационный полимер $\{[Cu_4(bpa)_3(Et_2mal)_4] \cdot 5.5H_2O\}_n$ (**31**) (рис. 18, схема 7). Окружение атомов Cu1 и Cu3 (хромофор CuN_2O_2) соответствует плоскоквадратному, окружение атома Cu2 (хромофор $CuNO_4$) – квадратно-пирамидальное. В соединении **31** диэтилмалонат-анионы образуют хелатные циклы только с атомами Cu2 (Cu–O 1.9065(13)-1.9558(12)), а к атомам Cu1 и Cu3 координированы исключительно монодентатно, аналогично наблюдаемому в **30**. За счет большей конформационной подвижности N-донорного лиганда в **31** реализуется топология 3,4,4 L13, которая была ранее обнаружена у 12 координационных полимеров, но впервые встречается у малонатов или карбоксилатов меди(II).

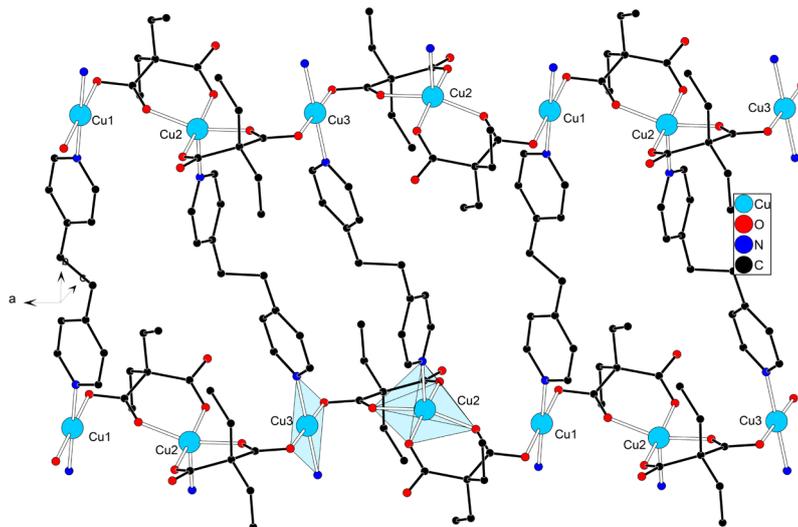


Рис. 18 – Фрагмент слоя в **31** (атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны)

Синтез из идентичных реагентов в водно-этанольной среде приводит к образованию координационного полимера $\{[Cu_2(bpa)(EtOH)(Et_2mal)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (**32**) с топологией базовой сетки **sql** (схема 7). Строение цепей из атомов меди(II) данного координационного полимера схоже с **31**. Отличием в строении **32** является замещение атома азота в вершине координационного полиэдра атома Cu2 на атом кислорода координированной молекулы этанола.

Дальнейшая замена bpa на bpe в водно-ацетонитрильной среде с использованием ацетата меди(II), диэтилмалоновой кислоты и 1,2-бис(4-пиридил)этилена в соотношении 1:1:2 приводит к получению $\{[Cu_4(bpe)_3(Et_2mal)_4] \cdot 5H_2O\}_n$ (**33**) с топологией сетки **bey** (схема 7).

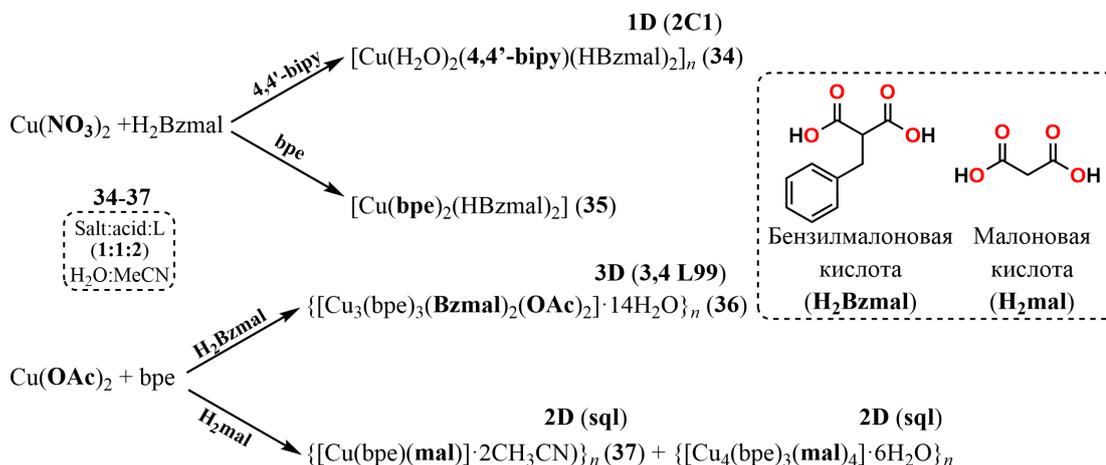


Схема 8 – Синтез координационных полимеров меди(II) **34-37** с анионами бензилмалоновой и малоновой кислот

Взаимодействие нитрата меди(II) с бензилмалоновой кислотой (H₂Bzmal) и двумя эквивалентами 4,4'-bipy в водно-ацетонитрильной среде приводит к получению линейного координационного полимера $[Cu(H_2O)_2(4,4'-bipy)(HBzmal)_2]_n$ (**34**) (рис. 19, схема 8). В данном соединении атомы меди(II) находятся в октаэдрическом окружении (хромофор CuN_2O_4). Депротонированные только по одной карбоксильной группе анионы бензилмалоновой кислоты координированы к металлоцентру монодентатно (Cu–O 1.9546(15) Å). Каждый атом меди(II)

координирует по две молекулы 4,4'-bipy, которые связывают по два соседних атома меди(II) (Cu–N 2.000(2) Å) в цепь.

При синтезе из аналогичной системы, но с использованием в качестве N-донорного лиганда bpe был синтезирован мооядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{bpe})_2(\text{HBzmal})_2]$ (**35**). В **35** атом меди(II) находится в плоскоквадратном окружении двух атомов азота двух молекул bpe (Cu–N 1.988(2) Å) и двух атомов кислорода двух анионов бензилмалоновой кислоты, которые протонированы по второй карбоксильной группе (Cu–O 1.988(2)Å).

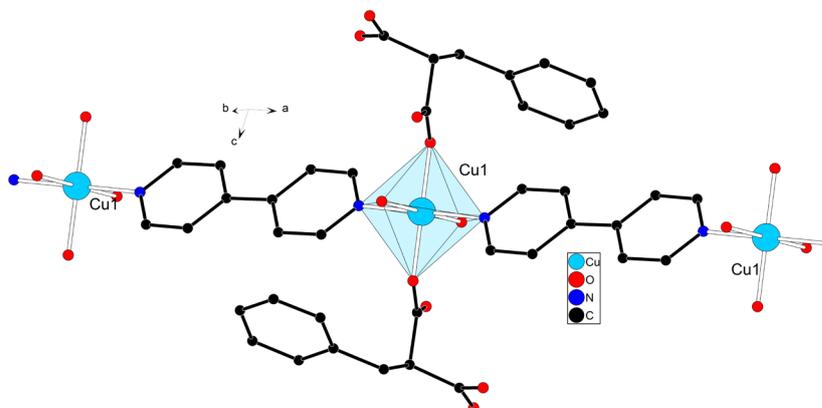


Рис. 19 – Фрагмент цепочки **34** (атомы водорода не показаны)

При замене нитрата меди(II) на ацетат с сохранением системы растворителей и соотношения реагентов образовывался координационный полимер каркасной структуры $\{[\text{Cu}_3(\text{bpe})_3(\text{Bzmal})_2(\text{OAc})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**36**) (рис. 20, схема 8).

По реакции взаимодействия ацетата меди(II), малоновой кислоты и bpe в соотношении 1:1:2 в водно-ацетонитрильной среде были получены два типа кристаллов, которые принадлежат разным продуктам: $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ и $\{[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{mal})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ (**37**). Полимер $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ с топологией **sql** ранее был описан в литературе, однако, в данном соединении олефиновые фрагменты bpe расположены параллельно друг другу на расстоянии (3.729(3) Å), подходящем для проведения реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (см. раздел 3.5).

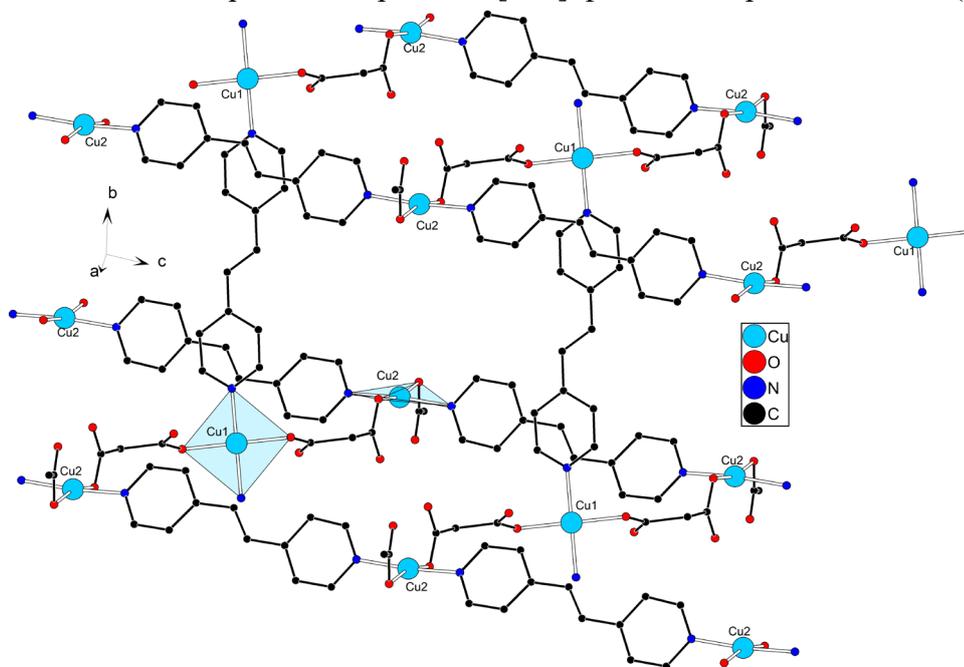


Рис. 20 – Фрагмент каркаса **36** (атомы водорода, бензильные заместители и сольватные молекулы воды не показаны)

Соединение **37** является слоистым полимером с топологией **sql**, в котором наблюдалось образование одномерных цепей с повторяющимися фрагментами $\{\text{Cu}(\text{mal})\}_n$ наиболее характерным

для слоистых соединений меди(II), как, например, в **28** и **31-33**. Атомы меди(II) имеют квадратно-пирамидальное окружение (хромофор CuN_2O_3), сформированное двумя атомами азота двух молекул *bpe* (Cu-N 2.0396(17), 2.0425(17) Å) и тремя атомами кислорода двух малонат-анионов (Cu-O 1.9319(15)-2.1403(17) Å).

3.4. Гетерометаллические координационные полимеры $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{II}}$

Координационное соединение $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2]$ (где cpdc^{2-} – дианионы циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты) было использовано в качестве исходного для получения полимеров с молекулами пиразина (*pyz*) и 4,4'-бипиридина. Установлено, что взаимодействие $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2]$ с *pyz* и 4,4'-*bipy* приводит к образованию полимеров ленточной и слоистой структур $\{[\text{Cu}_2\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyz})(\text{cpdc})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**38**) и $[\text{CuMn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{cpdc})_2]_n$ (**39**), соответственно.

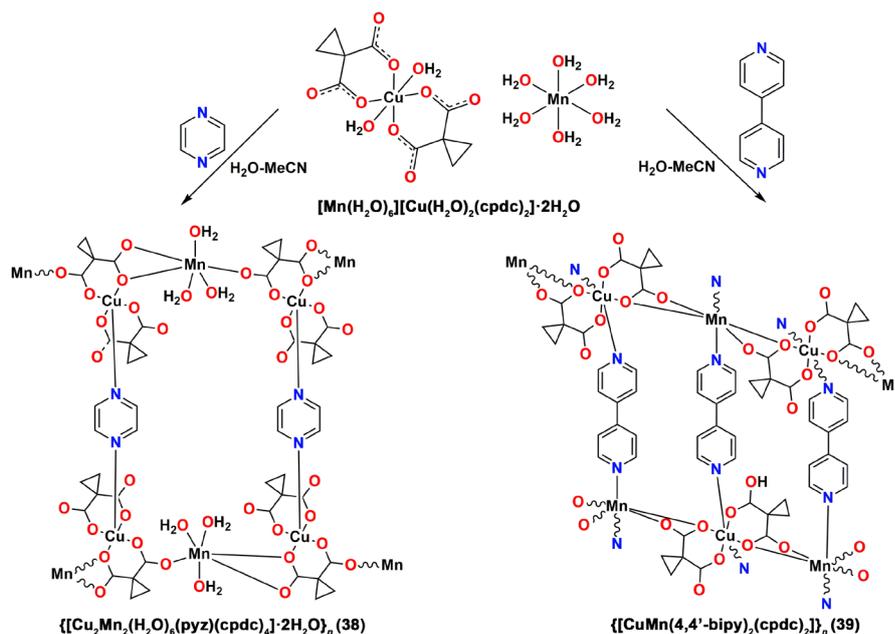


Схема 9 – Синтез $\text{Cu}(\text{II})\text{-Mn}(\text{II})$ гетерометаллических соединений **38** и **39**

В случае использования *pyz* образуется 1D-полимер $\{[\text{Cu}_2\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyz})(\text{cpdc})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**38**), использование более протяженного 4,4'-*bipy* приводит к образованию 2D-полимера $[\text{CuMn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{cpdc})_2]_n$ (**39**) с топологией **sql**. И *pyz*, и 4,4'-*bipy* являются мостиковыми бидентатными лигандами, соединяющими металлсодержащие цепи, но *pyz* соединяет два атома меди(II), а 4,4'-*bipy* – атомы меди(II) и марганца(II). В соединении **38** молекулы пиразина замещают одну из молекул воды (Cu-N 2.2463(17) Å), а вторая молекула воды отсутствует. В этом случае координационное число атомов меди(II) равно пяти, а координационный полиэдр CuNO_4 принимает геометрию квадратной пирамиды.

В **38** атомы марганца(II) сохраняют координационное число шесть (MnO_6), но три молекулы воды замещены атомами кислорода дианионов (Mn-O 2.1451(14)-2.3733(13) Å). Три других места в координационном окружении металлоцентра занимают атомы кислорода молекул воды (Mn-O 2.1164(13)-2.2023(14) Å). В **39** все исходные молекулы воды атома марганца(II) заменены атомами азота или кислорода лигандов (MnN_2O_4) (Mn-N 1.958(1), 1.993(1) Å, Mn-O 2.058(8)-2.334(11) Å).

3.5. Фотохимические реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения в кристаллах координационных соединений

Актуальной задачей является нахождения новых областей применения координационных полимеров. Одной из областей исследования, в которой они могут быть очень полезны и удобны в качестве модельных соединений, является получение прекурсоров для реакции фотоиндуцированного [2+2]-циклоприсоединения. На стадии исследования эффективности подхода, основанного на предорганизации исходных фрагментов фотохимической реакции в кристалле, именно координационные полимеры наиболее предпочтительны, поскольку в отличие от молекулярных комплексов в этом случае наиболее высока вероятность осуществить превращение монокристалл-монокристалл. Среди полученных в рамках данной работы соединений четыре соединения цинка(II) (**3**, **5**, **13** и **15**) имеют близкое расположение олефиновых фрагментов в кристаллах. Было подтверждено, что они подвергаются твердофазной фотоиницируемой реакции [2+2]-циклоприсоединения.

При анализе строения соединения $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**) было обнаружено, что взаимное расположение олефиновых фрагментов лигандов bpe в **5** не располагает к реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения, поскольку лиганды не компланарны. При таком расположении ни один этиленовый фрагмент не расположен параллельно, а расстояния между атомами углерода этиленовых групп равны 3.9 и 4.4 Å. Изначальное УФ-облучение монокристалла в токе N_2 в течение 4 ч не влияло на структуру, однако, когда монокристалл облучался на воздухе при комнатной температуре в течение еще 8 часов, интенсивности отражений резко менялись. Установить строение продукта УФ-облучения удалось методом РСА с использованием синхротронного излучения – $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})]_2[\text{Zn}_2(\text{tpcb})(\text{Me}_2\text{mal})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**40**) (рис. 21). По данным РСА были выявлены причины различного поведения образца в зависимости от температуры. При облучении на воздухе образец нагревался, что способствовало частичной дегидратации образца. Вынужденная деформация кристаллической структуры вследствие удаления сольватных молекул воды повлияла на взаимное расположение молекул bpe в координационном полимере и способствовала протеканию фотоиницируемой реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения.

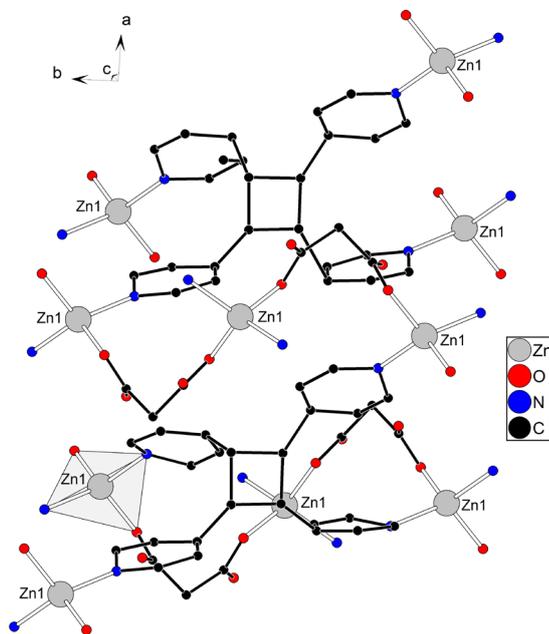


Рис. 21 – Строение фрагмента $[\text{Zn}_2(\text{tpcb})(\text{Me}_2\text{mal})_2]$ в **40** (атомы водорода и метильные заместители не показаны) после облучения соединения **5** ($uv = 365 \text{ нм}$; 8 часов)

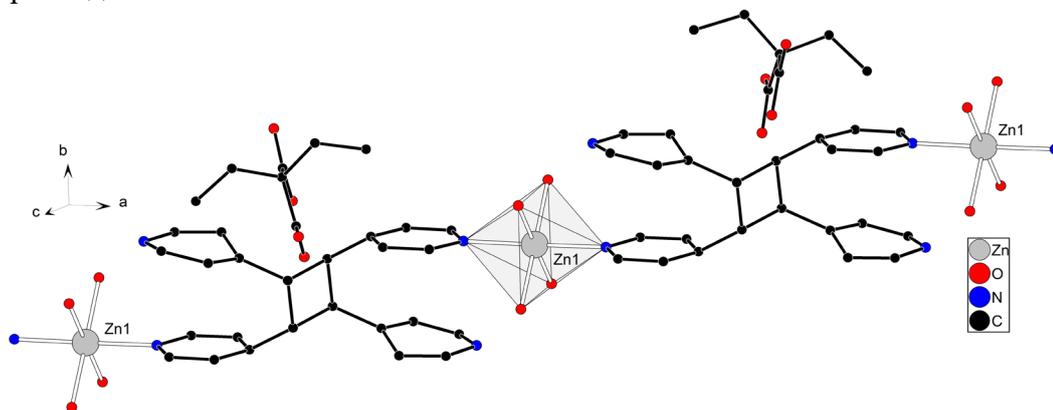


Рис. 22 – Фрагмент цепи в **41** (непрореагировавшие молекулы bpe и атомы водорода не показаны)

В $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2](\text{HEt}_2\text{mal})_2$ (**13**) оба лиганда *bpe* координированы монодентатно, параллельная ориентация молекул комплекса **13** в кристаллической упаковке стабилизирована межмолекулярными связями $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$, лиганды *bpe* расположены в параллельных плоскостях и расстояние между эквивалентными атомами составляет 3.7366(3) Å. Во время УФ-облучения происходит $0\text{D}\rightarrow 1\text{D}$ [2+2]-циклоприсоединение с образованием $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2]_{0.15}[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{tpcb})]_{0.85}(\text{HEt}_2\text{Mal})_4\}_n$ (**41**), в котором новый лиганд *rcitt*-тетраakis(4-пиридил)циклобутан (*tpcb*) выполняет мостиковую функцию и связывает моноядерные фрагменты в цепи (рис. 22).

При облучении монокристалла $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})(\text{Amal})_2]_n$ (**3**) в течение 16 часов при комнатной температуре фотореакция протекала по типу монокристалл-монокристалл с частичным распадом монокристалла. Дальнейшее облучение приводило к его растрескиванию. Асимметричная единица увеличена вдвое по сравнению с **3**, и только половина ионов $\text{Zn}(\text{II})$ и анионов Vrcbmal^{2-} упорядочена ($\text{Vrcbmal} = 2-\text{(((1R,2S,3S)-2,3-ди(пиридин-4-ил)циклобутил)метил)малонат}$). Остальные разупорядочены по двум позициям, соответствующим исходному комплексу **3** и продукту реакции **42**. Заселенность двух позиций, уточненная по данным рентгеноструктурного анализа, показала конверсию *bpe* почти 75%. Таким образом, после 16 часов облучения продуктом реакции является



(рис. 23). Также было обнаружено, что данные ^1H ЯМР порошкообразного образца **3**, облученного в течение 20 часов, показывают более высокую степень конверсии, равную 80%. В **42** фрагмент *Vrcbmal* можно рассматривать как гексатопный хелатно-мостиковый лиганд, координированный пятью атомами металла, тогда как молекулы *bpe* и *Amal* соединяют два и три атома $\text{Zn}(\text{II})$ соответственно, таким образом, была проведена $3\text{D}\rightarrow 3\text{D}'$ твердофазная реакция *кросс*-[2+2]-фотоциклоприсоединения с изменением топологии, продукт которой впервые был охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа.

В соединении $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{cbdc})]_2[\text{Zn}_2(\text{tpcb})(\text{cbdc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**42**), полученном при УФ-облучении соединения $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{cbdc})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**15**), окружение атома $\text{Zn}(\text{II})$ также принимает тетраэдрическую геометрию (рис. 24). Таким образом, цепочки $\{\text{Zn}(\text{cbdc})\}_n$ сохраняют параллельную упаковку. Лиганд *tpcb* действует как мостиковый тетрадентатный лиганд, связывающий параллельные цепи $\{\text{Zn}(\text{cbdc})\}_n$ друг с другом. В этом случае и $\text{Zn}(\text{II})$, и *tpcb* действуют как 4-связные узлы трехпериодической сети, поэтому топология этой архитектуры отличается от топологии **15**.

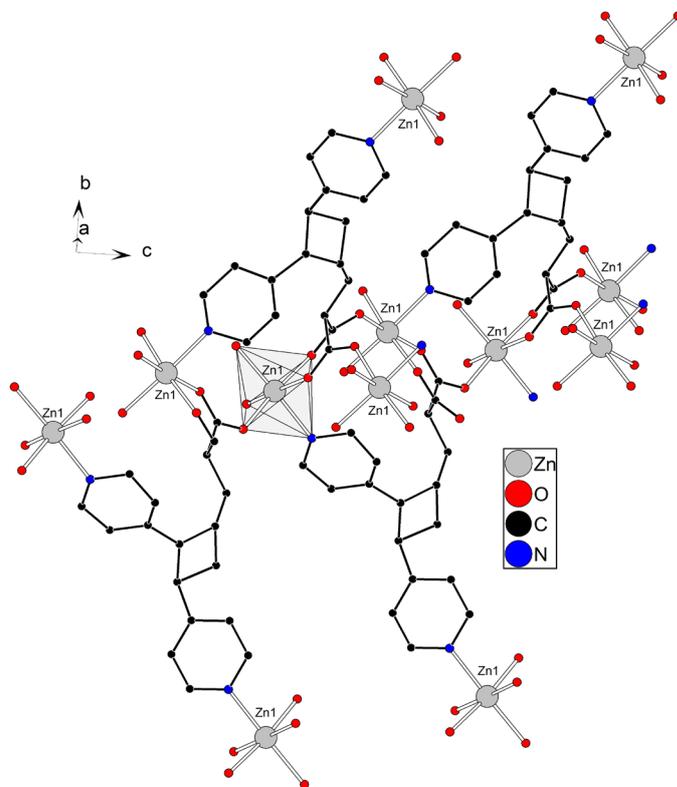


Рис. 23 – Строение $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Amal})_{1.25}(\text{vrcbmal})_{0.75}(\text{bpe})_{0.25}]_n$ (**42**) (атомы водорода и *bpe* и не показаны)

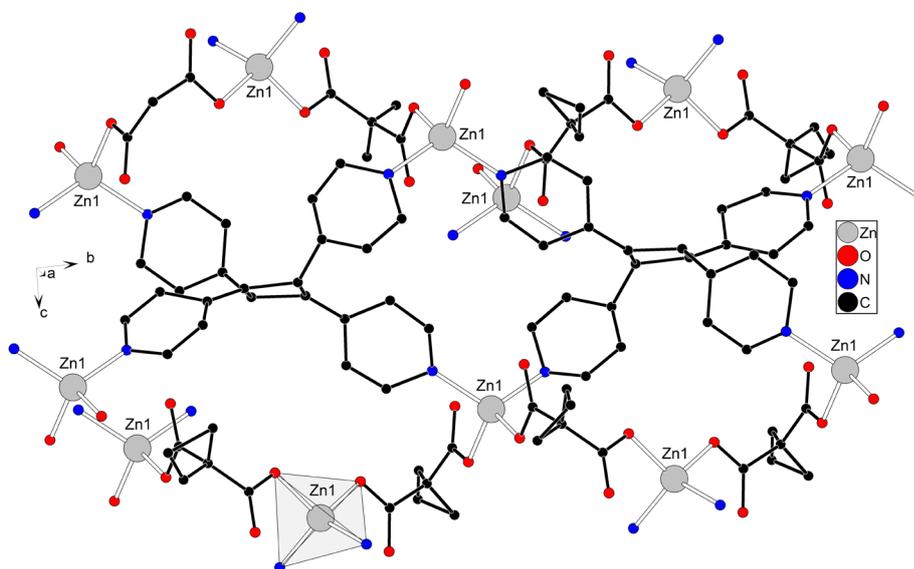


Рис. 24 – Фрагмент $[Zn_2(tpcb)(cbdc)_2]$ в **43** (атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны)

Монокристалл $[Cu_4(bpe)_3(mal)_4] \cdot 6H_2O)_n$ (рис. 25) подвергался облучению в течение 6 часов, а затем вновь исследовалась его кристаллическая структура. Был получен только *rcftt*-изомер *tpcb*. Таким образом, только два параллельных фрагмента в $\{[Cu_4(bpe)_3(mal)_4] \cdot 6H_2O)_n$ вступают в реакцию с образованием $\{[Cu_4(bpe)(tpcb)(mal)_4] \cdot 6H_2O)_n$ (**44**), а третий *bpe* в составе соединения - не участвует (рис. 26). Полученный *tpcb* действует как μ_4 -мостиковый лиганд. Поскольку реакция происходила между молекулами внутри координационного полимера, полученная сетка также была двухпериодической, но имела новую топологию лежащей в ее основе сетки. В частности, точечный символ сети 3,3,4,5-*c*, в которой все мостиковые лиганды упрощены (4-координированный узел соответствует *tpcb*, а атомы меди действуют как 3- и 5-координированные узлы, и *mal* – 3-координированный узел) равен $\{4 \cdot 6^2\}_2 \{4^2 \cdot 6^3 \cdot 8\} \{4^6 \cdot 6^2 \cdot 8^2\}_2 \{6^3\}_2$.

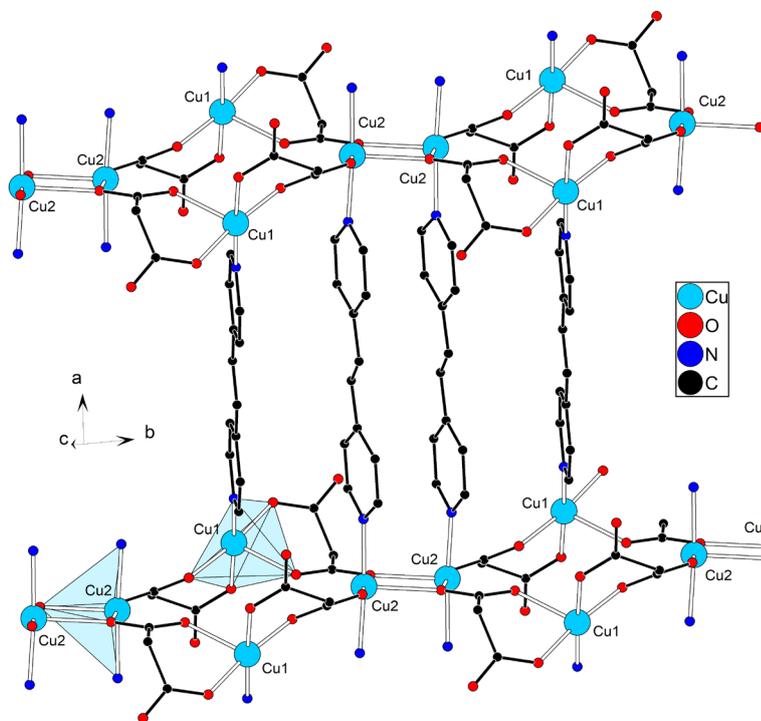


Рис. 25 – Фрагмент слоя полимера $\{[Cu_4(bpe)_3(mal)_4] \cdot 6H_2O)_n$ (атомы водорода и сольватная вода не показаны)

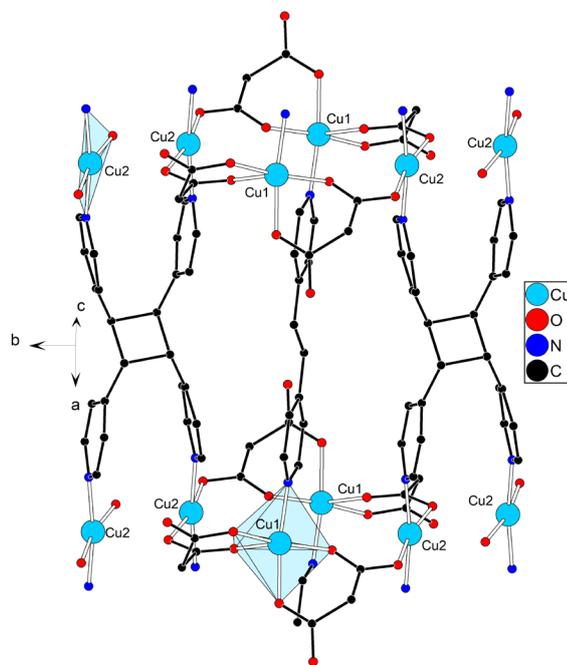


Рис. 26 – Фрагмент слоя полимера **44** (атомы водорода и сольватная вода не показаны)

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза гомо- и гетерометаллических координационных полимеров марганца(II), меди(II) и цинка(II) с анионами замещенных малоновых кислот и мостиковыми N-донорными гетероциклическими лигандами. Установлено, что кристаллическая структура, размерность и топология образующихся МОКП зависит от природы исходной соли и заместителя в анионе замещенной малоновой кислоты.
2. Синтезированы новые Cu(II)-Mn(II) гетерометаллические смешаннолигандные координационные полимеры $\{[\text{Cu}_2\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyz})(\text{cpdc})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ и $[\text{CuMn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{cpdc})_2]_n$, сочетающие в своем составе анион замещенной малоновой кислоты и мостиковый гетероароматический N-донорный лиганд.
3. Для всех полученных соединений был определен топологический тип базовой сетки. Обнаружены изоретикулярные серии, наиболее распространенной из которых оказалась топология **ins**. Показана возможность существования ранее не встречавшихся для малонатных полимеров цинка(II) сеток на примере $\{[\text{Zn}_4(\text{Et}_2\text{mal})_4(4,4'\text{-bipy})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (двухпериодическая топология **bey**). Синтезированы соединения с новыми типами сеток $\{[\text{Zn}(\text{Et}_2\text{mal})(\text{bpa})] \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}\}_n$ (трехпериодическая топология **igc1**), $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})(\text{tpcb})(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (двухпериодическая топология 3,3,4,5-с).
4. На примере структурно охарактеризованных координационных соединений с лигандами, имеющими олефиновые фрагменты, показана эффективность использования выбранного типа МОКП для получения исходных продуктов фотохимической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения.
5. Проведены фотохимические реакции по типу «монокристалл-монокристалл» [2+2]-фотоциклоприсоединения в твердой фазе с получением полимеров $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})]_2[\text{Zn}_2(\text{tpcb})(\text{Me}_2\text{mal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (3D→3D'); $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2]_{0.15}[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{tpcb})]_{0.85}(\text{HEt}_2\text{mal})_4\}_n$ (0D→1D); $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{cbdc})]_2[\text{Zn}_2(\text{tpcb})(\text{cbdc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (3D→3D'); $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})(\text{tpcb})(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2D→2D') и образованием в качестве мостикового лиганда изомера 1,2,3,4-тетраakis(4-пиридил)циклобутана (tpcb). Показано определяющее влияние сольватных молекул воды и температуры на ход реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения при образовании $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})]_2[\text{Zn}_2(\text{tpcb})(\text{Me}_2\text{mal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$: реакции препятствуют особенности взаимного расположения олефиновых фрагментов, которые снимаются частичной дегидратацией образца при комнатной температуре.
6. Показана возможность протекания реакции *кросс*-[2+2]-фотоциклоприсоединения по типу «монокристалл-монокристалл» на примере МОКП $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})(\text{Amal})_2]_n \rightarrow [\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Amal})_{1.25}(\text{bpcbmal})_{0.75}(\text{bpe})_{0.25}]_n$ по типу реакции 3D→3D' с образованием 2-(((1R,2S,3S)-2,3-ди(пиридин-4-ил)циклобутил)метил)малоната (bpcbmal).

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах

1. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Voronova E.D., Godovikov I.A., Korlyukov A.A., Eremenko I.L., Vologzhanina A.V. «Exploitation of knowledge databases in the synthesis of zinc(II) malonates with photo-sensitive and photo-insensitive N,N'-containing linkers», *IUCrJ.* 2018. Vol. 5, P. 293-303. DOI: 10.1107/S2052252518001641.
2. Volodin A.D., Korlyukov A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Sidorov A.A., Eremenko I.L., Vologzhanina A.V. «Diastereoselective solid-state crossed photocycloaddition of olefins in a 3D Zn(II) coordination polymer», *ChemComm.* 2018. Vol. 54, № 98. P. 13861-13864. DOI: 10.1039/C8CC07734G.
3. Ushakov I.E., Goloveshkin A.S., Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Sidorov A.A., Eremenko I.L., Volodin A.D., Vologzhanina A.V. «Synthesis, crystal structures and solid state reactions of zinc(II)

cyclobutane-1,1'-dicarboxylates containing 1,2-bis(pyrid-4-yl)ethylene», *Mendeleev Commun.* 2019. Vol. 29, № 6. P. 643-645. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.11.012.

- Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Novikova V.A., Knyazev D.A., Gogoleva N.V., Blinou D.O., Efimov N.N., Dorovatovskii P.V., Kiskin M.A., Eremanko I.L., Vologzhanina A.V. «Design and synthesis of copper(II) malonates with N,N'-containing linkers», *CrystEngComm.* 2023. Vol. 25, 2859-2870. DOI: 10.1039/d3ce00081h.
- Chistyakov A.S., Zorina-Tikhonova E.N., Vologzhanina A.V., Kiskin M.A., Eremanko I.L. «2D Coordination Polymers of Zn(II) with Diethylmalonic Acid Dianions and 4,4'-bipyridine: Synthesis and Structure», *Russ. J. Coord. Chem.* Vol. 50, № 7, 469-475. DOI:10.1134/S1070328424600128.

Тезисы докладов на международных конференциях

- Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Вологжанина А.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Синтез и строение полимерных соединений Zn(II) с анионами замещенных малоновых кислот и мостиковыми N-донорными гетероциклическими лигандами // *VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии.* Москва (Россия). – 2017.
- Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н. Синтез и строение полимерных соединений Zn^{II} с анионами замещенных малоновых кислот и мостиковыми N-донорными гетероциклическими лигандами // *XXVII Менделеевская конференция молодых ученых.* Уфа (Россия). – 2017.
- Chistyakov A.S., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A., Vologzhanina A.V., Sidorov A.A., Eremanko I.L. Synthesis and structure of zinc(II) malonates with N,N'-bridged ligands // *IV Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений».* Нижний Новгород (Россия). – 2017.
- Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Вологжанина А.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Замещенные малонаты цинка(II) с мостиковыми N-донорными лигандами // *VIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии.* Москва (Россия). – 2018.
- Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Вологжанина А.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Синтез и строение замещенных малонатов цинка(II) с фоточувствительными и фотоинертными N-донорными лигандами // *II Байкальская школа-конференция по химии.* Иркутск (Россия). – 2018.
- Chistyakov A.S., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Vologzhanina A.V., Eremanko I.L. Synthesis and structure of substituted zinc(II) malonates with photosensitive and photoinert N-donor ligands // *VIII Всероссийская конференция по химии полядных соединений и кластеров «Кластер-2018».* Астрахань (Россия). – 2018.
- Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Вологжанина А.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Ретикулярный синтез координационных полимеров 3d-металлов с анионами замещенных малоновых кислот // *IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии.* Москва (Россия). – 2019.
- Chistyakov A.S., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Vologzhanina A.V., Eremanko I.L. Synthesis and structure of substituted zinc(II) and manganese(II) malonates with photosensitive and photoinert N-donor ligands // *Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures).* Нижний Новгород (Россия) – 2019.
- Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Вологжанина А.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Синтез, строение и фотохимические свойства координационных полимеров ZnII с анионами замещенных малоновых кислот и мостиковыми N-донорными лигандами // *X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии.* Москва (Россия). – 2020.
- Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Шмелев М.А., Вологжанина А.В., Ефимов Н.Н., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Новые Mn^{II}-M^{II} (M^{II} = Co, Ni, Cu, Zn) соединения с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты // *XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии.* Туапсе, Ольгинка (Россия). – 2021.
- Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Шмелев М.А., Вологжанина А.В., Сидоров А.А., Кискин М.А., Еременко И.Л. Карбоксилаты цинка(II) с фотоактивными и фотоинертными N-

донорными лигандами: синтез, структура, фотохимические свойства // *IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022»*. Нижний Новгород (Россия). – 2022.

12. Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Шмелев М.А., Вологжанина А.В., Сидоров А.А., Кискин М.А., Еременко И.Л. Синтез и строение координационных полимеров марганца(II) и меди(II) с замещенными малоновыми кислотами и мостиковыми N-донорными лигандами // *XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии*. Москва (Россия). – 2023.
13. Chistyakov A.S., Zorina-Tikhonova E.N., Shmelev M.A., Vologzhanina A.V., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Eremenko I.L. Design and synthesis of coordination polymers based on transition metals with photosensitive and photoinert ligands // *«New Emerging Trends in Chemistry» Conference (NewTrendsChem-2023)*. Ереван (Армения). – 2023.
14. Чистяков А.С., Зорина-Тихонова Е.Н., Вологжанина А.В., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Координационные полимеры 3d-металлов с анионами замещенных малоновых кислот и N-донорными лигандами: синтез, структура и свойства // *XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии*. Москва (Россия). – 2024.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю к.х.н. Зориной-Тихоновой Е.Н. за всеобъемлющую поддержку на всех этапах подготовки диссертации, профессору РАН, д.х.н. Кискину М.А., профессору РАН, д.х.н. Сидорову А.А. и академику Еременко И.Л. за полученные знания и всестороннюю помощь. Автор особенно признателен за рентгеноструктурные исследования соединений, проведение фотохимических реакций и помощь в обсуждении работы к.х.н. Вологжаниной А.В. (ИНЭОС РАН), без которой данная работа не могла бы состояться. Также автор выражает благодарность всему коллективу Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, центру коллективного пользования ИОНХ РАН за проведение элементного анализа, центру коллективного пользования ИНЭОС РАН за проведение ¹H ЯМР и рентгенофазовых исследований, к.х.н. Шмелеву М.А. за рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ ряда соединений.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kapelewski M.T., Runčevski T., Tarver J.D., Jiang H.Z., Hurst K.E., Parilla P.A., Ayala A., Gennett T., FitzGerald S.A., Brown C.M., Long J.R. // *Chem. Mater.* – 2018. – V. 30. – № 22. – P. 8179–8189.
2. Lawson H.D., Walton S.P., Chan C. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2021. – V. 13. – № 6. – P. 7004–7020.
3. Dutta B., Sinha C., Mir M.H. // *ChemComm.* – 2019. – V. 55. – № 74. – P. 11049–11051.
4. Hutchins K.M., Rupasinghe T.P., Ditzler L.R., Swenson D.C., Sander J.R., Baltrusaitis J., Tivanski A.V., MacGillivray L.R. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – № 19. – P. 6778–6781.
5. Sinnwel M.A., MacGillivray L.R. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – № 10. – P. 3477–3480.
6. Schmidt G.M.J. // *Pure Appl. Chem.* – 1971. – V. 27. – №4. – P. 647–678.
7. Gao E. J., Wang R. S., Lin L., Liu S. H., Sun T. D., Zhu M. C // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2012. – V. 38. – P. 386–391.