

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
старший научный сотрудник
кандидат химических наук
Зорина-Тихонова Е.Н.

Москва – 2024 г

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
I.1. Координационные полимерные соединения	10
I.2. Основные методы синтеза координационных полимеров.....	14
I.3. Координационные полимеры металлов <i>3d</i> -ряда на основе малонатов с моноциклическими N-донорными лигандами	16
I.4. Координационные соединения металлов <i>3d</i> -ряда на основе малонатов с производных пурина в качестве N-донорных лигандов.....	26
I.5. Координационные соединения металлов <i>3d</i> -ряда на основе малонатов с бициклическим N-донорными лигандом 4,4'-бипиридином	28
I.6. Координационные соединения металлов <i>3d</i> -ряда на основе малонатов и гомологов 4,4'-бипиридина.....	34
I. 7. Координационные соединения металлов <i>3d</i> -ряда на основе малонатов с 1,2-бис(4-пиридил)этаном (бра) и 1,2-бис(4-пиридил)этиленом (бре).....	41
I. 8. Координационные соединения металлов <i>3d</i> -ряда на основе малонатов с 4,4'-азабиспиридином и 4,4'-триметилендипиридином.....	48
I. 9. Координационные соединения металлов <i>3d</i> -ряда на основе малонатов и протяженных лигандов	54
I. 10. Координационные соединения металлов <i>3d</i> -ряда на основе малонатов и политопных мостиковых N-донорных лигандов.....	69
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	75
II.1. Физико-химические исследования	75
II.2. Реагенты и растворители	75
II.3. Синтез новых гомометаллических координационных соединений	76
II.4. Синтез новых гетерометаллических координационных соединений	89
II.5. Проведение реакций [2+2]-фотоциклоприсоединения.....	90
ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	92
III.1. Координационные полимеры Zn ^{II}	92
III.2. Координационные полимеры Mn ^{II}	111
III.3. Координационные полимеры Cu ^{II}	114
III.4. Гетерометаллические координационные полимеры Cu ^{II} -Mn ^{II}	127
III.5. Фотохимические реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения в кристаллах координационных соединений.....	129
ВЫВОДЫ.....	139
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	141
Приложение 1. Данные рентгенофазового анализа.....	155
Приложение 2. Данные ¹ H ЯМР для координационных полимеров в <i>d</i> ₆ -DMSO.....	158

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

3-bpmp	Бис(3-пиридилметил)пиперазин
3-bpt	4-Амино-3,5-бис(3-пиридил)-1,2,4-триазол
3-pina	3-Пиридилизоникотинамид
4,4'-bpy	4,4'-Бипиридин
4-bpmp	Бис(4-пиридилметил)пиперазин
4-pina	4-Пиридилизоникотинамид
7atp	7-Амино-1,2,4-триазоло[1,5- <i>a</i>]пиримидин
ampyz	2-Аминопиперазин
AmTAZ	3-Амино-1,2,4-триазол
atz	4-Амино-1,2,4-триазол
azpy	4,4'-Азабиспиридин
bdin	N,N'- (бутан-1,4-диил)диизоникотинамид
bra	1,2-Бис(4-пиридил)этан
Brcbmal	2-(((1R,2S,3S)-2,3-ди(пиридин-4-ил)циклобутил)метил)малонат
bpe	1,2-Бис(4-пиридил)этилен
bpfp	Бис(4-пиридилформил)пиперазин
bpp	4,4'-Триметилендипиридин
bpt	2,5-Бис(4-пиридил)-1,3,4-тиадиазол
bpt2	3,5-Бис(4-пиридил)-1,2,4-триазол
datz	3,5-Диамино-1,2,4-триазол
DEF	N,N-Диэтилформаид
DMF	N,N-Диметилформаид
dpa	4,4'-Дипиридиламин
edin	N,N'- (этан-1,2-диил)диизоникотинамид
EtOH	Этиловый спирт
H₂BDC	Терефталевая кислота
H₂Bumal	Бутилмалоновая кислота
H₂cbdc	Циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота
H₂Et₂mal	Диэтилмалоновая кислота
H₂Etmal	Этилмалоновая кислота

H₂MDP	Метиленбис(3,5-диметилпиразол)
H₂Me₂mal	Диметилмалоновая кислота
H₂Memal	Метилмалоновая кислота
H₂Phmal	Фенилмалоновая кислота
Hade	Аденин
Hbpmc	2,2-Бис(3-фенилпропил)малоновая кислота
hmt	Уротропин
L₁	N,N'-Бис(3-пиридил)изофталамид
L₂	N,N'-Бис(3-пиридил)терефталамид
L₃	N,N'-Бис(4-метилпиридин-4-ил)-1,4-нафталендиамид
L₄	1,3,5-Трис(триазол-1-илметил)-2,4,6-триметилбензол
H₂mal	Малоновая кислота
MDA	4,4'-Диаминодифенилметан
MOF	Металл-органический каркас
ODA	4,4'-Диаминодифениловый эфир
pip	Пиперазин
pum	Пиримидин
pyz	Пиразин
sdi	N,N'-Сульфурилдиимидазол
SMM	Мономолекулярный магнетик
TIPA	Трис(4-(1H-имидазол-1-ил)фенил)амин
titmb	Трис(имидазол-1-илметил)-2,4,6-триметилбензол
tpcb	тетракис(4-пиридил)циклобутан
ПАВ	Поверхностно-активные вещества
РЗЭ	Редкоземельные элементы

ВВЕДЕНИЕ

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 [1-3]. Координационные полимеры могут проявлять биологическую активность или быть использованы для доставки лекарственных веществ внутрь организма [4-6]. 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 [7,8], а также синтеза новых органических соединений [9,10].

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^i . 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 [11,12]. 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 [13]. 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 Å и в параллельных плоскостях друг относительно друга [14].

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 (пирозин, 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 Госсзаданием 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.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

I.1. Координационные полимерные соединения

Согласно рекомендациям ИЮПАК координационным полимером является соединение с повторяющимися координационными структурными единицами, простирающимися в одном (рис. 1.1.а), двух (рис. 1.1.б) или в трёх измерениях (рис. 1.1.в). Для характеристики размерности принято использовать префикс 1D-, 2D- и 3D-, соответственно [15]. В химической литературе также можно встретить обозначение размерности полимеров терминами: цепочечный (1D), слоистый (2D) и каркасный (3D) полимеры.

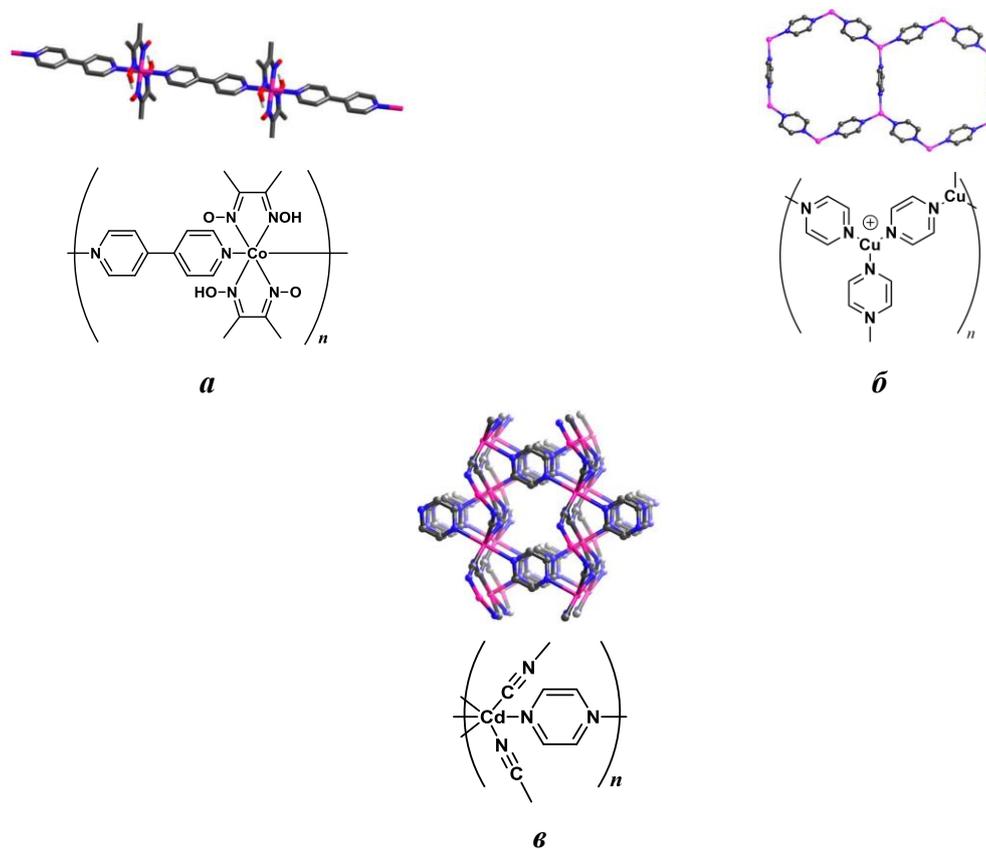


Рисунок 1.1 – Пример 1D-координационного полимера [16] (а); пример 2D-координационного полимера [17] (б); пример 3D-координационного полимера [18] (в).

Координационный полимер состоит из ионов металла, которые связаны между собой одним или несколькими типами лигандов (рис. 1.1). Если координационный полимер является гетеролептическим, т.е. в составе есть несколько типов лигандов, то мостиковую функцию при этом может выполнять как один из них, так и несколько (рис. 1.1.а). Для синтеза координационных полимеров зачастую используют карбоновые кислоты с разным количеством карбоксильных групп (обычно 2-4, но существуют и более полифункциональные лиганды [19]) и N-донорные мостиковые солиганды. Последние часто применяются при синтезе с

дикарбоксилатными лигандами, так как они являются нейтральными по заряду, что позволяет избежать образования заряженных координационных полимеров переходных металлов. Использование же карбоновых кислот различной природы обуславливается широким спектром типов их координации на атом металла, способностью связывать несколько металлоцентров, устойчивостью получаемых продуктов.

Хотя термин «координационные полимеры» впервые появился в 1916 году [20], история самого класса соединений восходит к началу XVIII века, а именно, к первому искусственному координационному полимеру, синтезированному человеком, берлинской лазури – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (рис. 2.1). Вероятно, берлинская лазурь является наиболее древним примером координационного полимерного соединения с адсорбционными свойствами, построенного из ионов железа и цианидов в качестве лигандов. Следующими синтезированными координационными полимерами стали так называемые гофмановские клатраты, соединения со структурой $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, которые могли содержать в себе молекулы бензола между слоями, построенными атомами никеля(II), цианидными и аминовыми лигандами (рис. 3.1) [21].

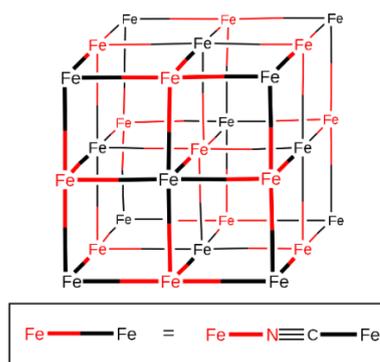


Рисунок 2.1 – Элементарная ячейка берлинской лазури.

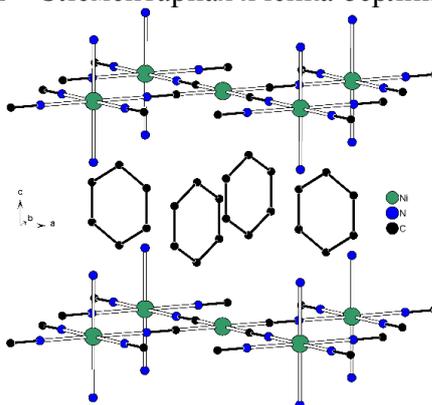


Рисунок 3.1 – Фрагмент гофмановского клатрата $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (атомы водорода не показаны).

Ранние примеры координационных полимеров с открытой структурой были продемонстрированы в работах группы ученых под руководством Киношита (Kinoshita) в

конце 1950-х годов, в которых ионы металла были связаны через координационные связи в трёхмерные сети, оставляя пустоты или поры. Таким примером может служить соединение с каркасной структурой – $[\text{Cu}(\text{адипонитрил})_2]\text{NO}_3$. В котором атомы меди(I) связывается молекулами адипонитрила в структуру с мотивом алмазной кристаллической решетки. Образованные полости занимают противоионы NO_3^- [22-24].

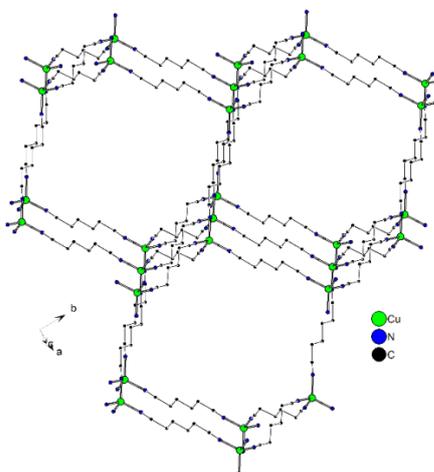


Рисунок 4.1 – Фрагмент структуры $[\text{Cu}(\text{адипонитрил})_2]\text{NO}_3$ (атомы водорода и нитрат-анионы не показаны).

Позднее, в 1986 году, немецкая группа ученых продемонстрировала, что можно получить такую же каркасную структуру варьируя лиганды, а именно, используя другой органический лиганд – 2,5-диметил-N,N'-дицианохинодиимин [25]. В 1989 году двое американских учёных Робсон (Robson) и Хоскинс (Hoskins) представили свою работу по полимерным каркасам, содержащие трёхмерные связанные стержневые сегменты. В данном исследовании был продемонстрирован факт, что можно использовать 4,4',4'',4'''-тетрацианотетрафенилметан – $\{\text{Cu}^{\text{I}}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]\text{BF}_4 \cdot x\text{-C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\}_n$ для получения аналогичной структуры с одинаковым строением каркасной архитектуры [26]. Подводя итог, можно сказать, что эта работа установила общую возможность создания преднамеренно сконструированных бесконечных мотивов, состоящих из трехмерно связанных стержнеобразных сегментов.

В 1995 году Омар Ягхи (Omar Yaghi) с коллегами синтезируют соединение трёхмерной архитектуры на основе меди(I) с 4,4'-бипиридином, в порах которого находятся нитрат-анионы – $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_2]\text{NO}_3\}_n$ [27]. Последующая постсинтетическая модификация с заменой нитрата на хлорид приводит к разрушению координационного полимера при удалении нитрат-анионов. Было решено переключиться на более стабильные исходные соединения на основе кластеров переходных металлов, поскольку уже к тому времени была известна структура ацетатов цинка(II) и меди(II) (рис. 5.1). Октаэдрические фрагменты, состоящие из $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$, имеют

направленные сильные связи (~ 360 кДж/моль) и обладают одним типом координационной геометрии [28]. Данные фрагменты получили наименование «вторичные строительные блоки (Secondary Building Unit - SBU)».

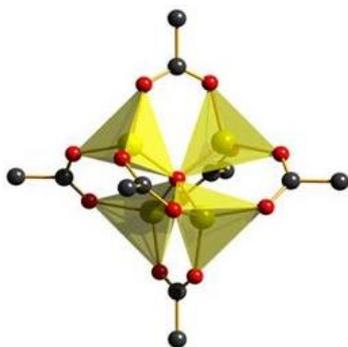


Рисунок 5.1 – Структура ацетата цинка(II) .

К 1998 году, на основе концепции вторичных строительных блоков, группа О. Ягхи (Yaghi) синтезировала MOF-2: $[\text{Zn}(\text{BDC}) \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (H_2BDC – терефталевая кислота) [29]. Первого в своем роде координационный полимер с перманентной пористостью стал основой подкласса координационных полимеров и получил название «металл-органические каркасы» (Metal-Organic Framework - MOF). Синтез не был простым, поскольку изначально образовывались аморфные соединения. Единственной методикой синтеза, которая привела к получению кристаллического продукта стало растворение аморфного осадка в диметилформамиде с последующим добавлением триэтиламина в толуоле методом испарительной диффузии. После этого $[\text{Zn}(\text{BDC}) \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_n$ подвергали газовой адсорбции и после десорбции был получен первый перманентный пористый координационный полимер с площадью поверхности $275 \text{ м}^2/\text{г}$.

Тем не менее, к данному классу соединений не было привлечено много внимания, поскольку были известны и другие пористые соединения, например, цеолиты и силикагели, удельная площадь поверхности которых превосходила значение в $275 \text{ м}^2/\text{г}$ [30]. В 1999 году был синтезирован и опубликован MOF-5: $\{[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3] \cdot 7\text{DEF}\}_n$ с рекордной площадью поверхности $2900 \text{ м}^2/\text{г}$ [31]. С публикации MOF-5 лавинообразно возрастает публикационная активность по координационным полимерам (рис. 6.1). На сегодняшний день продолжают работы по модификации известных координационных полимеров и синтезу новых для улучшения адсорбционных свойств. На данный момент получены значения удельной поверхности в $\sim 7000 \text{ м}^2/\text{г}$ [32], и было вычислено, что при переходе от фенильных групп к

«эффективным по объему» ацетиленовым остаткам гипотетическая максимальная площадь поверхности материала может достигать $\sim 14600 \text{ м}^2/\text{г}$ [32].

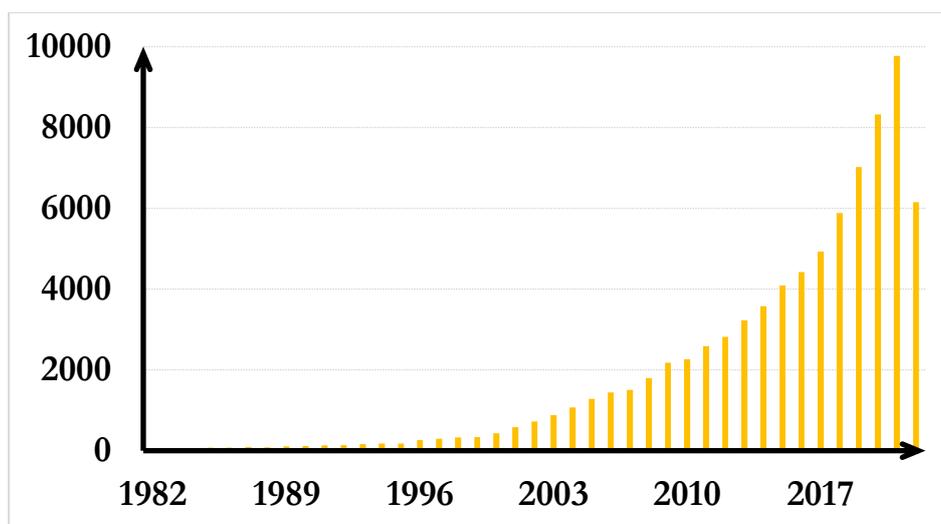


Рисунок 6.1 – Ежегодное количество публикаций в системе Scopus по терминам "Coordination polymer" или "MOF".

1.2. Основные методы синтеза координационных полимеров.

Выбор метода синтеза координационных полимеров является важной задачей, поскольку от выбора зависит длительность эксперимента и качество получаемого продукта. Так как в основе реакции лежит самосборка координационных соединений, то разные методы синтеза могут приводить к разным продуктам, поскольку на реакцию смесь будут оказывать влияние такие факторы как соотношение реагентов, природа металлического иона, структура органических лигандов, система растворителей, противоионы, присутствующие в системе, температура в реакционной смеси и её pH [33,34].

Метод испарения растворителя. Данный метод является наиболее распространённым для выращивания кристаллов координационных соединений. Процесс роста кристаллов осуществляется путем испарения насыщенного раствора исходных компонентов. Для этого отдельные растворы соли металла и лигандов смешиваются вместе или к твердым смесям соли металла и лиганда в реакционном сосуде добавляется растворитель, а затем после процесса растворения, смесь оставляют на некоторое время для медленного испарения растворителя. Обычно данный способ включает в себя нагревание реакционной смеси, поэтому нужно соблюсти условие, чтоб растворимость компонентов в растворе увеличивалась по мере повышения температуры. Далее следует охлаждение реакционной смеси и последующее

медленное испарение растворителя, что приводит к насыщению раствора и образованию кристаллического или поликристаллического продукта. На стадии смешивания может быть добавлено основание для депротонирования аниона кислоты или для корректировки pH смеси. Возможно получение фазово-чистых кристаллов путем внесения затравки, что позволяет пропустить стадию зародышеобразования, которая приводит к смешанным зародышам кристаллов [35]. Одним из недостатков данного метода считается большая продолжительность процесса по сравнению с другими методами.

Метод медленной диффузии растворов. Данный метод также является одним из классических методов синтеза координационных полимеров. В основе данного метода лежит диффузия жидкость-жидкость, при которой два или более растворов, содержащие растворенные реагенты, медленно диффундируют друг в друга. По сравнению с методом испарения растворителя, где раствор, содержащий ионы металлов и мостиковые лиганды, быстро перемешивают, что позволяет получать микрокристаллические продукт, метод медленной диффузии приводит к образованию кристаллов с ярко выраженной морфологией.

Сольвотермальный метод. Также называемый *гидротермальным методом*, если в качестве растворителя используется вода. Данный метод является наиболее эффективным способом получения различных координационных полимеров. Изначально разработанный для синтеза цеолитов, он был адаптирован для синтеза металл-органических каркасных соединений, причем, данный метод синтеза оказался настолько эффективным, что в настоящий момент большинство КП было получено по данной методике. Продукты обладают высокой чистотой, а условия синтеза и соотношение реагентов легко контролировать. Сольвотермальные реакции связаны с использованием растворителя при высокой температуре (обычно от 100 до 200°C) и автогенном давлении в замкнутой системе. Для этого применяются автоклавы с тефлоновым покрытием или стеклянные сосуды. Преимуществом сольвотермального метода является то, что он позволяет избежать проблем с растворимостью лигандов, а также добиться улучшения реакционной способности реагентов при кристаллизации. Недостатками этого метода являются длительное время реакции, низкий процентный выход, необходимость высоких температур.

Данные три метода встречаются наиболее часто в химической литературе, но существует альтернативные методики и синтетические подходы, которые могут быть использованы для получения координационных соединений и полимеров, в частности. К таковым относятся: испарительная диффузия (и её вариант подавление растворимости с помощью растворителя, который осаждает продукт из реакционной смеси), микроволновой, электрохимический, механохимический, сонохимический методы. Известны методики синтезов в сверхкритическом

CO₂, с помощью ПАВов, ионных жидкостей или глубоких эвтектических растворителей и др. Все они отличаются длительностью кристаллизации, условиями кристаллизации, морфологией кристаллического продукта или его выходом. Выбор оптимальной методики синтеза может играть ключевую роль в эксперименте. Так, например, использование метода медленной диффузии растворов позволяет получать кристаллический продукт, что может быть исследовано методами рентгеноструктурного анализа, в то время как использование более традиционного метода испарения растворителя приводит к получению аморфного или мелкокристаллического продукта, хоть и с большим выходом, что также полезно при наработке уже известного соединения.

I.3. Координационные полимеры металлов 3d-ряда на основе малонатов с моноциклическими N-донорными лигандами

Короткий, жёсткий лиганд пиразин (pyz) представляет собой N,N'-дитопный диимин, который широко используется для построения многих координационных полимеров [36-38]. Вследствие его стерических свойств он может применяться для контролируемого синтеза координационных полимеров с заданной топологией, поэтому успешно используется в качестве основы для соединения двумерных сетей, которые являются основой для построения трехмерных структур [39-42].

Первым таким соединением можно считать полученный в 2002 году испанскими исследователями полимер каркасного строения на основе пиразина – $\{[\text{Cu}_4(\text{mal})_4(\text{pyz})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (где mal²⁻ – анионы малоновой кислоты) (1.1), синтезированный по методу медленного испарения растворителя из водного раствора малоната меди(II) и пиразина (рис. 6.1) [43].

Малоновая кислота является удобным лигандом для построения координационных соединений благодаря своей способности к различным типам координации к атомам металлов. Она содержит две карбоксильные группы, которые могут выступать в роли бидентатных лигандов, связываясь с атомами металлов через кислородные атомы. В зависимости от условий синтеза и природы металла, малоновая кислота может координироваться как через обе карбоксильные группы одновременно, так и через одну из них, создавая возможности для образования как моноядерных, так и многоядерных координационных узлов (рис. 7.1). Такая гибкость в возможностях координации позволяет получать разнообразные структурные мотивы, что делает малоновую кислоту важным инструментом для создания координационных полимеров.

Слоистый мотив в соединении сформирован тетраядерными фрагментами $\{Cu_4(mal)_4\}$. Каждый атом меди(II) этого тетраядерного звена связан с другим через бис-монодентатный пиазиновый лиганд, образуя, таким образом, большой квадрат, в котором каждое ребро разделяет одна малонатная группа и одна молекула руз. Каждый малонат-анион связывается внутри слоя с двумя атомами меди(II) реализуя бидентатную, через O1, O3 (с образованием шестичленного цикла с атомом металла) и монодентатную, через O2, функцию координации, в то же время, оставшийся атом кислорода у малонатного-аниона связывается монодентатно, через O4, с третьим атомом меди(II) в другом слое, тем самым формируется каркасная структура соединения (рис. 8.1). Исследователи установили, что для синтеза гетеролептического координационного полимера, температура является весьма критичным фактором: кристаллы плохого качества получают при $t \approx 40^\circ C$, тогда как ионная соль $[Cu(H_2O)_6][Cu(mal)_2(H_2O)_2]$ образуется при $t \approx 20^\circ C$ [44].

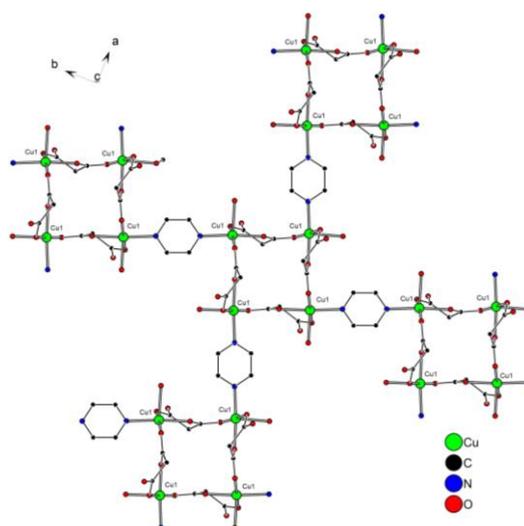


Рисунок 6.1 – Слой в соединении $\{[Cu_4(mal)_4(pyuz)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (**1.1**) вдоль кристаллографической оси ab (атомы водорода не показаны).

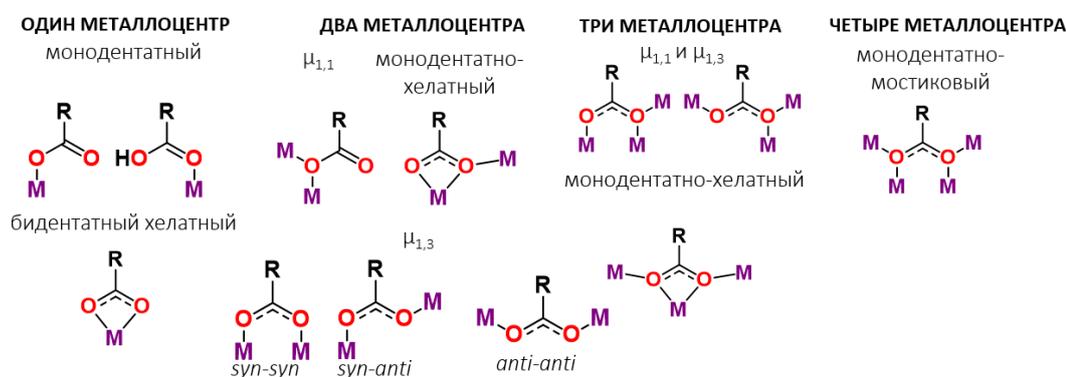


Рисунок 7.1 – Типы координации карбоксилатной группы к атому металла.

Данный каркасный полимер обладает тремя путями магнитного обмена: два внутрислойных (мостиковый карбоксилат малонат внутри маленького квадрата J_1 и мостиковый пиразин J_2) и один межслойный через атом O (J_3) (рис. 7.1). В соединении наблюдаются ферромагнитные обменные взаимодействия.

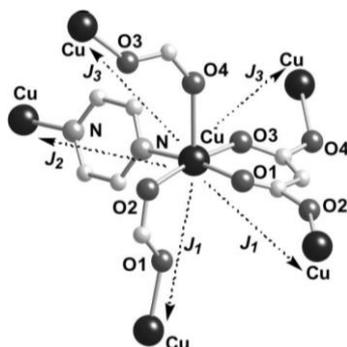


Рисунок 8.1 – Пути магнитного обмена в соединении $\{[Cu_4(mal)_4(pyraz)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (**1.1**)

Интересные результаты были получены в 2003 году группой испанских ученых под руководством Дельгадо (Delgado). Ими были синтезированы четыре новых малонатных координационных полимера цинка(II) и кобальта(II), включающие в своём составе пиразин (pyz) $[Co_2(mal)_2(pyraz)(H_2O)_2]_n$ (**2.1**), $[Zn_2(mal)_2(pyraz)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**3.1**) или пиримидин (pym) $[Co_2(mal)_2(pym)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**4.1**), $[Zn_2(mal)_2(pym)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**5.1**) в качестве мостиковых N-донорных лигандов [45]. Пиразин и пиримидин могут выступать в качестве наименьших дитопных жёстких лигандов, благодаря своей способности связывать по два атома металла вдоль одной оси. Используя метод испарения растворителя из насыщенного раствора, образовывались каркасные структуры, изоморфные между собой при замене $3d$ -металла. Варьирование N-донорного лиганда приводит к получению не изоморфного, но схожего по строению каркасного полимера. Позднее, в 2007 году их коллеги под руководством К. Руиз-Перез (Ruiz-Perez) синтезировали по аналогичной методике координационный полимер меди(II) $[Cu_2(pyraz)(Mmetal)_2]_n$ (**6.1**), изоморфный **2.1** и **3.1**, несмотря на замену малоновой кислоты на метилмалоновую ($H_2Mmetal$) (рис. 9.1 и 10.1) [46].

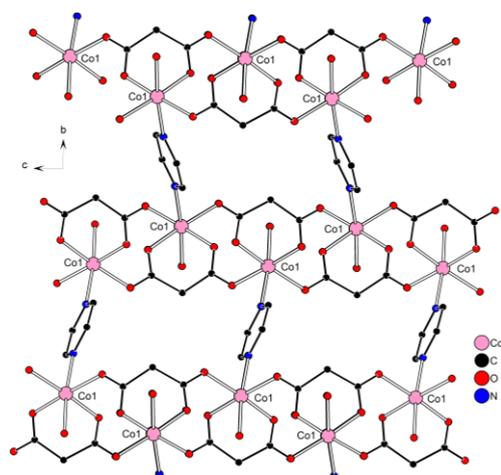


Рисунок 9.1 – Каркасная структура на примере $[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{pyuz})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (2.1) вдоль кристаллографической оси a (атомы водорода не показаны).

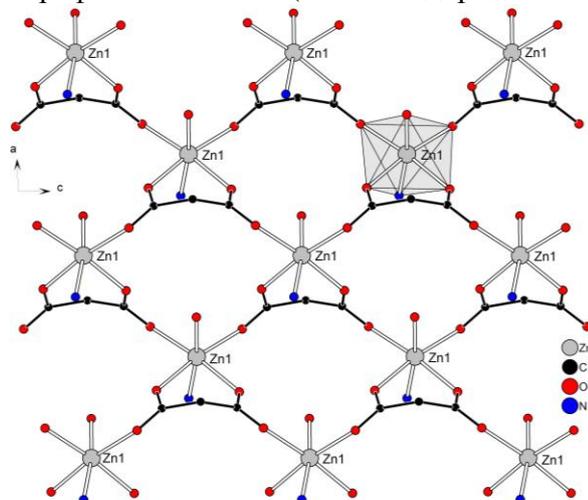


Рисунок 10.1 – Пример формирования слоя в каркасной структуре на примере $[\text{Zn}_2(\text{mal})_2(\text{pyuz})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3.1) вдоль кристаллографической оси b (атомы водорода не показаны).

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	M–O (H ₂ O), Å	(шестичленный хелатный угол O–M–O), °	Ссылка
1.1	пиразин	1.930(3)- 2.250(3)	2.038(3)	–	91.96(12)	[43]
2.1	пиразин	2.061(2)- 2.083(2)	2.212(2)	2.170(2)	85.84(8)	[45]
3.1	пиразин	2.063(3)- 2.077(3)	2.235(4)	2.175(4)	85.96(12)	[45]
4.1	пиримидин	2.047(6)- 2.091(6)	2.200(6)	2.134(6)	84.7(2)	[45]
5.1	пиримидин	2.063(5)- 2.088(5)	2.205(6)	2.172(5)	85.8(2)	[45]
6.1	пиразин	1.958(2)-	2.292(3)	–	88.96(9)	[46]

Таблица 1.1 – Некоторые длины связей в соединениях 1.1-6.1.

В 2003 году Конар (Konar) с коллегами синтезировали первые координационные полимеры на основе уротропина (hmt), структуры которых между собой отличались размерностью. Так, координационный полимер меди(II) является цепочным $\{[\text{Cu}_4(\text{mal})_4(\text{hmt})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7.1**) (рис. 11.1), а кобальта(II) – каркасным $[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{hmt})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**8.1**), со строением изоморфным $[\text{Zn}_2(\text{mal})_2(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**3.1**) (рис. 10.1) [47]. Хотя в ходе синтеза и использовался одинаковый метод с медленным испарением растворителя из насыщенного раствора, для синтеза были использованы разные исходные соли металлов, перхлорат и нитрат, соответственно, и разные системы растворителей. Цепочный полимер получали из водных растворов исходных компонентов, то время как каркасный образовывался из смеси вода-метанол. Оба полученных соединения обладали магнитными свойствами.

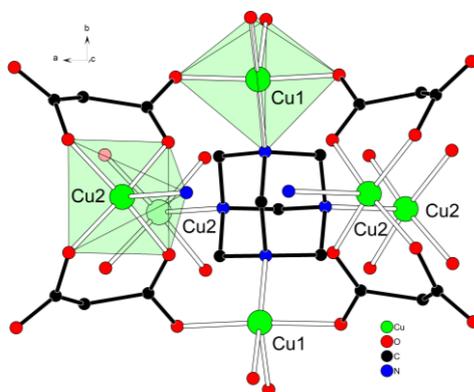


Рисунок 11.1 – Фрагмент цепочной структуры соединения $\{[\text{Cu}_4(\text{mal})_4(\text{hmt})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7.1**) (атомы водорода не показаны).

Основываясь на работах по полученным ранее монолигандным каркасам на основе серебра и мостиковых N-донорных лигандов, группа китайских исследователей под руководством Лию (Liu) в 2003 году опубликовала пример супрамолекулярной архитектуры, сконструированной самосборкой на основе анионов малоновой кислоты, уротропина и марганца(II) $[\text{Mn}_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{hmt})]_n$ (**9.1**) (рис. 12.1), тем самым, получив координационный полимер с магнитными свойствами и с системой каналов [48]. Данный полимер также обладал подобным строением, схожим с **2.1** (рис. 9.1). Через год ими было синтезировано два новых координационных полимера с уротропином: $[\text{Zn}_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{hmt})]_n$ (**10.1**), $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{hmt})]_n$ (**11.1**) изоморфные, полученному ранее **9.1** [49].

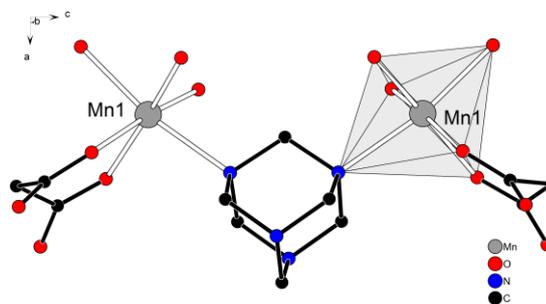


Рисунок 12.1 – Фрагмент координационного полимера $[\text{Mn}_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{hmt})]_n$ (**9.1**). Атомы водорода не показаны.

В 2018 году индийскими исследователями, которые синтезировали каркасный полимер цинка(II) с анионами малоновой кислоты, где пиперазин (pip) проявляет свою мостиковую функцию – $[\text{Zn}(\text{mal})(\text{pip})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**12.1**) [50]. Структура в данном соединении аналогична тем, которые были получены с пиперазиновыми N-донорными лигандами в составе (рис. 10.1, 11.1).

№	L (N-донор)	M—O, Å	M—N, Å	M—O (H ₂ O), Å	(шестичленный хелатный угол O—M—O), °	Ссылка
7.1	уротропин	1.946(6)- 1.962(7)	2.109(10)- 2.354(10)	2.003(9)- 2.259(9)	91.3(3)	[47]
8.1	уротропин	2.073(5)- 2.107(5)	2.218(7)	2.150(7)	85.9(3)	[47]
9.1	уротропин	2.1583(14)- 2.1611(13)	2.336(2)	2.234(2)	82.92(8)	[48]
10.1	уротропин	2.097(3)- 2.110(3)	2.205(5)	2.131(5)	85.02(18)	[49]
11.1	уротропин	2.137(4)- 2.149(5)	2.111(6)	1.988(6)	85.5(2)	[49]
12.1	пиперазин	2.070(3)- 2.145(3)	2.128(3)	2.155(3)	84.74(10)	[50]

Таблица 2.1 – Некоторые длины связей в соединениях **7.1-12.1**.

На данный момент известен всего один комплекс с 2-аминопиразином (ampyz) и анионами малоновой кислоты. Используя метод медленной диффузии растворов, Бунмак (Вонмак) с коллегами в 2009 году синтезировал соединение $\{[\text{Cu}(\text{ampyz})(\text{mal})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**13.1**), которое имело структуру 2D-полимера, что не встречалось ранее для данных систем (рис. 13.1) [51]. Слоистое строение обосновывается более выраженным стерическим эффектом ампуз, который способствовал самоорганизации карбоксилатной группы, чтобы уменьшить стерический эффект. В данном соединении малонат-анион действовал как тридентатный лиганд, соединяющий по два центра Cu(II), создавая двумерный слой, вместо привычного

тетраэдратного поведения, соединяя три центра Cu(II) для создания трехмерного каркаса, как в ранее известных соединениях с пиразином и пиримидином.

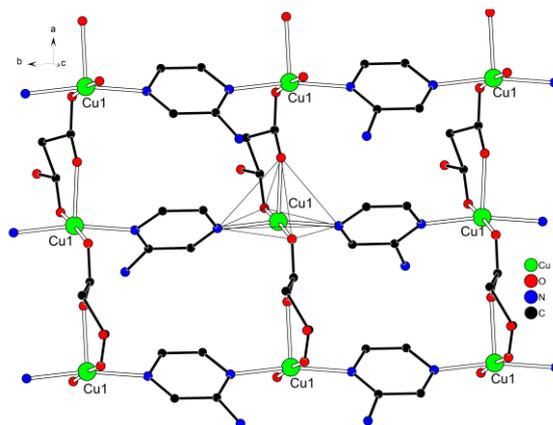


Рисунок 13.1 – Фрагмент координационного слоистого полимера $\{[\text{Cu}(\text{ampyz})(\text{mal})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**13.1**) (атомы водорода не показаны).

В 2012 году были впервые получены комплексы меди(II) с анионами малоновой кислоты и аминзамещенными производными 1,2,4-триазола. N-донорный лиганд 3-амино-1,2,4-триазол привлек внимание синтетиков за счет своих трех потенциально возможных мостиковых способов координации: $\mu_2\text{-N1:N2}$, $\mu_2\text{-N1:N3}$, и $\mu_3\text{-N1:N2:N3}$. Хотя триазол и его производные могут выступать в качестве мостикового N-донорного лиганда с образованием полимерных структур [52], в данном синтезе образовался островной полиядерный комплекс.

В работе группы ученых под руководством Нфора (Nfor) было синтезировано два соединения $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{atz})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**14.1**) и $\{[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{datz})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**15.1**), которые получались по методике испарения растворителя из насыщенного раствора, в качестве среды для кристаллизации использовали смесь вода-этанол (рис. 14.1-16.1) [53]. В структуре соединения **14.1** с 4-амино-1,2,4-триазолом (atz) есть два кристаллографически независимых атома меди(II), координационное окружение которых представляет собой искаженный октаэдр (Cu1) и искаженную квадратную пирамиду (Cu2). Расстояние Cu...Cu через двойной триазольный мостик равно 3.938 Å, а карбоксилатные группы координируются на атомы меди с *anti-anti*-конформацией (рис. 14.1). Величина χ_{MT} при 300 К составляет $1.232 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$, а при понижении до 3 К уже $0.009 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$. Магнетохимические исследования показывают наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий в данном комплексе.

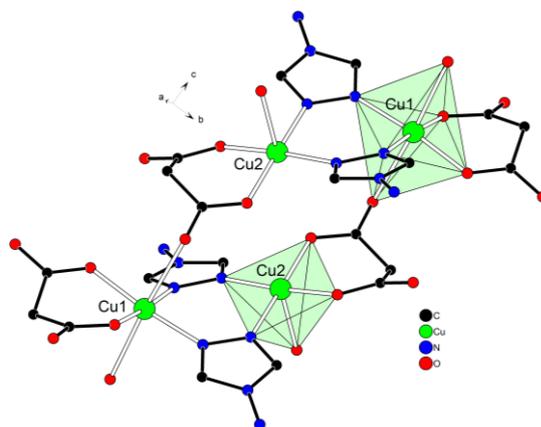


Рисунок 14.1 – Соединение $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{atz})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**14.1**) (атомы водорода не показаны).

При замене 4-амино-1,2,4-триазола (atz) на 3,5-диамино-1,2,4-триазол (datz) образуется слоистый полимер $\{[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{datz})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**15.1**) с аналогичным окружением у атомов меди(II), которые также находятся здесь в виде двух кристаллографических независимых атомов: октаэдрическим (Cu2) и квадратно-пирамидальным (Cu1) (рис. 15.1). В данном полимере малонат-анионы связывают атомы меди(II) фрагментов $\{\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{datz})_2(\text{H}_2\text{O})\}$ в слоистую структуру. Магнитная восприимчивость данного соединения значительно падает при охлаждении с комнатной до 3.6 К и составляет $0.0105 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$, что показывает наличие обменов антиферромагнитного типа.

В реакции с диаминотриазолом замена меди(II) на никель(II) в водном растворе приводит к получению соединения с аналогичным строением, за исключением количества сольватных молекул воды – $\{[\text{Ni}_2(\text{datz})_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**16.1**) [54].

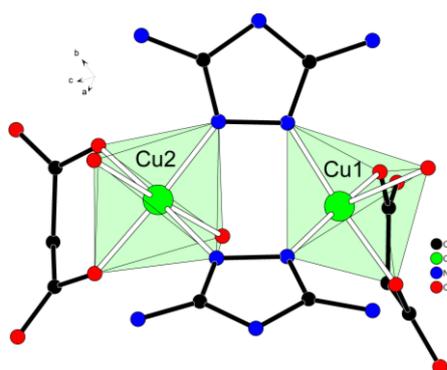


Рисунок 15.1 – Фрагмент соединения $\{[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{datz})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**15.1**) (атомы водорода не показаны).

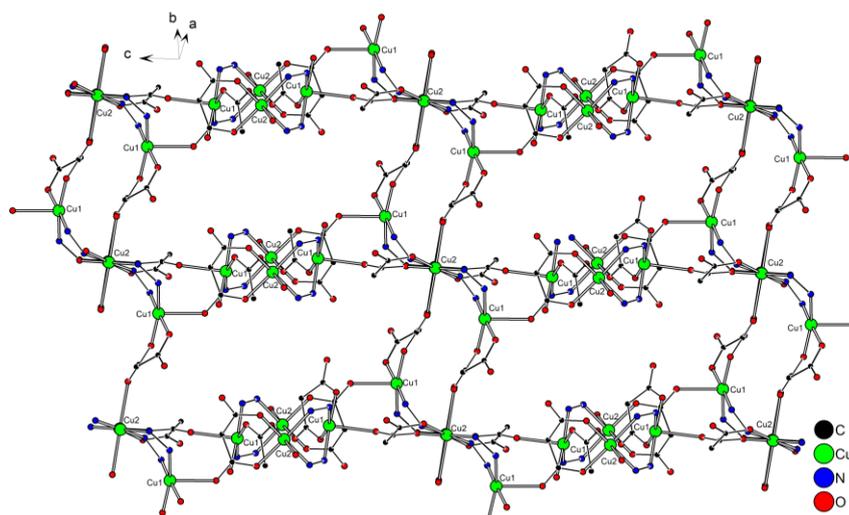


Рисунок 16.1 – $\{[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{datz})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**15.1**)
(атомы водорода и фрагменты диамина триазола не показаны для ясности восприятия).

Известно соединение с 3-амино-1,2,4-триазолом, полученное гидротермальным методом синтеза китайскими учеными во главе с Лиу (Liu) $[\text{Zn}_3(\text{AmTAZ})_2(\text{mal})_2]_n$ (**17.1**) (AmTAZ = 3-амино-1,2,4-триазол) [55]. В данном соединении атомы Zn1 находятся в тетраэдрическом окружении, построенном из двух атомов кислорода двух карбоксилатных групп разных малонат-анионов и двух атомов азота двух молекул 3-амино-1,2,4-триазола (рис. 17.1). Атом металла Zn2 находится в октаэдрическом окружении. В данном соединении есть два типа цепочечных фрагментов: один построен из атомов цинка Zn(II) и AmTAZ⁻, а второй из атомов Zn(II) и малонат-анионов, в которых каждый AmTAZ⁻ связывает три атома Zn(II) со способом координации $\mu\text{-N1,N2,N3}$ и каждый малонатный анион связывает по три атома Zn(II) с одной карбоксилатной группой монодентатным образом $\mu\text{-O}$ и второй карбоксилатной группой бидентатным *syn-anti* способом. Оба таких цепочечных фрагмента перпендикулярны друг другу и связаны в каркас (рис. 18.1). Соединение проявляет люминесценцию с максимумом эмиссии на 437 нм при возбуждении 340 нм, которая возникает из-за внутрелигандного переноса заряда в HAmTAZ.

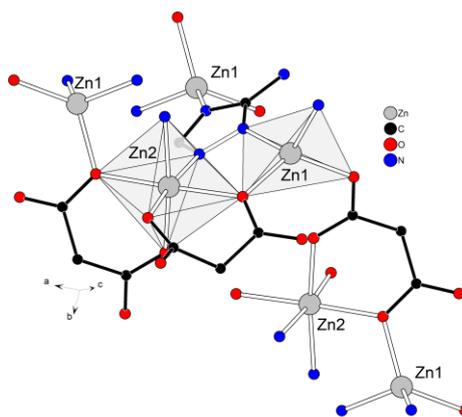


Рисунок 17.1 – Окружение атомов цинка в $[Zn_3(AmTAZ)_2(mal)_2]_n$ (**17.1**) (атомы водорода не показаны).

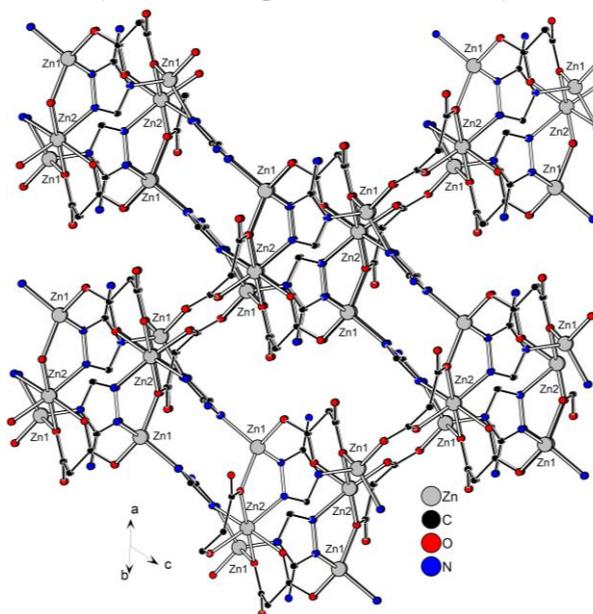


Рисунок 18.1 – Фрагмент соединения $[Zn_3(AmTAZ)_2(mal)_2]_n$ (**17.1**) (атомы водорода не показаны).

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	M–O (H ₂ O), Å	(шестиленный хелатный угол O–M–O), °	Ссылка
13.1	ampyz	1.937(3)-2.179(2)	2.049(2)	-	92.08(10)	[51]
14.1	atz	1.922(3)-1.951(2)	1.994(3)-2.026(3)	2.365(3)-2.402(3)	90.46(11)-90.55(11)	[53]
15.1	datz	1.939(2)-1.970(2)	1.985(2)-2.001(2)	2.426(3)	88.35(9)-90.19(9)	[53]
16.1	datz	1.938(4)-1.965(4)	1.985(5)-2.004(5)	-	88.55(17)-90.20(17)	[54]
17.1	AmTAZ	1.966(4)-2.129(4)	2.008(4)-2.126(5)	-	86.91(15)-94.43(15)	[55]

Таблица 3.1 – Некоторые длины связей в соединениях **13.1-17.1**.

I.4. Координационные соединения металлов 3d-ряда на основе малонатов с производных пурина в качестве N-донорных лигандов

В химической литературе с N-донорными лигандами, в качестве которых использовались бы производные пурина – пуриновые основания, синтезировано шесть координационных соединений.

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	M–O (H ₂ O), Å	(шестичленный хелатный угол O–M–O), °	Ссылка
18.1	Hade	2.003(2)- 2.073(2)	2.074(3)- 2.082(3)	2.047(2)	90.68(8)	[56]
19.1	Hade	2.0274(10)- 2.1518(10)	2.1401(11)- 2.1594(11)	2.0684(10)	89.37(4)	[57]
20.1	Hade	2.037(5)- 2.115(5)	2.144(5)- 2.145(4)	2.093(3)	89.4(2)	[56]
21.1	Hade	2.032(4)- 2.144(4)	2.108(5)- 2.191(4)	2.018(3)	86.83(14)	[56]
22.1	7atp	2.1060(14)- 2.2133(14)	2.2824(18)- 2.2987(18)	2.0942(16)	84.24(5)	[58]
23.1	7atp	2.045(3)- 2.159(3)	2.177(4)- 2.181(4)	2.009(3)	86.94(11)	[58]

Таблица 4.1 – Некоторые длины связей в соединениях 18.1-23.1.

Аденин обладает пятью возможными координационными местами связывания, основность которых уменьшается в порядке N9 > N1 > N7 > N3 (эндоциклические) > N6 (экзоциклический) (рис. 19.1). Таким образом аденин предоставляет большой диапазон связующих свойств, включая, монодентатную координацию, мостиковую, хелатную. Реализация способов координации зависит от его заместителей, иона металла и свойств вспомогательных лигандов, дополняющих координационную сферу металлоцентра [59].

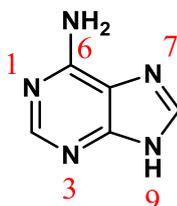


Рисунок 19.1 – Структурная формула лиганда аденина (Hade).

С аденином (Hade) в качестве N-донорного лиганда было получено четыре соединения: $[M^{II}_2(Hade)_2(mal)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (где $M^{II} = Ni(18.1), Zn(19.1), Co(20.1)$), $[Co_2(Hade)_2(mal)_2(H_2O)_2]$ (21.1) [56,57]. Соединения являются изоструктурными биядерными комплексами, в которых наблюдается формирование структуры типа «крыльчатое колесо», в составе которого

мостиковые аденин и малонатные анионы координированы $\mu\text{-}\kappa\text{N3}:\kappa\text{N9}$ и $\mu\text{-}\kappa^2\text{O1,02}:\kappa\text{O1}$ образом, соответственно. (рис. 20.1). Соединение **21.1** имеет схожее строение, но в нем отсутствуют сольватные молекулы воды. Данный комплекс является побочным продуктом в реакции получения **20.1**. Для соединений **18.1**, **20.1** и **21.1** изучены магнитные свойства и показано, что для **18.1** магнитная восприимчивость $\chi_{\text{M}}\text{T}$ при комнатной температуре составляет $1.33 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, что близко к ожидаемому значению для изолированного иона никеля(II). По мере охлаждения $\chi_{\text{M}}\text{T}$ увеличивается, достигая максимума при 10 К, что характерно для слабого ферромагнитного взаимодействия, после чего быстро уменьшается из-за эффекта расщепления в нулевом поле ($D = 5.5 \text{ см}^{-1}$). В результате численного анализа данных, проведенного с учетом модели Гинсберга для димеров с $S = 1$, были получены следующие параметры: обменное взаимодействие $J = +14.4 \text{ см}^{-1}$ и g-фактор 2.18.

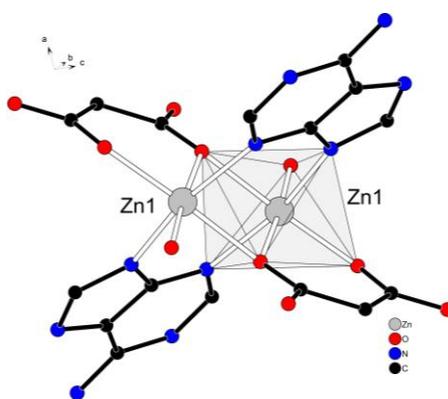


Рисунок 20.1 – Строение биядерного комплекса с аденином и анионами малоновой кислоты на примере соединения $[\text{Zn}_2(\text{mal})_2(\text{Hade})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**19.1**) (атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны).

Соединения на основе полициклических конденсированных систем, содержащие пиримидиновый фрагмент были получены с марганцем(II) и цинком(II): $[\text{Mn}_2(7\text{atr})_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**22.1**), $[\text{Zn}_2(7\text{atr})_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**23.1**) [58]. Оба соединения получают по реакции взаимодействия в стакане с последующим упариванием растворителя. Данные соединения изоструктурны, и оба являются центросимметричными биядерными комплексами, в которых атомы металлоцентров являются связанными двумя малонатными-анионами и двумя молекулами 7-амин-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидина (7atr) с образованием упомянутого выше мотива «крыльчатое колесо». N-донорный лиганд вступает в координацию с двумя металлоцентрами по типу $\mu\text{-}\kappa\text{N3}:\kappa\text{N4}$, а малонатный лиганд показывает в данных соединения необычное тридентатное связывание $\mu\text{-}\kappa^2\text{O1,07}:\kappa\text{O7}$, с образованием одного хелатного шестичленного цикла (рис. 21.1). В соединении с марганцем(II) наблюдаются антиферромагнитные обменные взаимодействия ($g = 1.99$, $J = -2.1 \text{ см}^{-1}$ и $R = 3.5 \times 10^{-5}$).

Соединение цинка обладает люминесценцией, где наблюдается электронный переход лиганд-лиганд, на который влияет координация лиганда с атомом Zn(II).

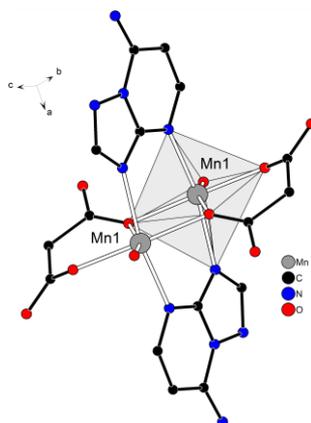


Рисунок 21.1 – Комплекс $[Mn_2(7atp)_2(mal)_2(H_2O)_2]$ (**22.1**) (атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны).

I.5. Координационные соединения металлов 3d-ряда на основе малонатов с бициклическим N-донорными лигандом 4,4'-бипиридином

Первый координационный полимер, в котором бы сочетались анионы малоновой кислоты и 4,4'-бипиридин был синтезирован исследовательской группой Ли (Li) в 1997 году. Получив малонат меди(II) и смешав его с 4,4'-бипиридином в водно-этанольном растворе с последующим испарением растворителей, были получены кристаллы соединения $\{[Cu_2(mal)_2(H_2O)_2(4,4'-bpy)] \cdot H_2O\}_n$ (**24.1**), который является координационным слоистым полимером, в котором образуются «квадратные» фрагменты, содержащие по четыре атома меди(II) и малонат-аниона [60]. Каждый атом меди(II) также соединен мостиком с одним 4,4'-bpy, таким образом, образуя большой «квадратный» фрагмент, каждое ребро которого разделяет одна малонатная группа и один лиганд 4,4'-bpy (рис. 22.1). Подобные фрагменты ранее были получены в соединении с пиразином $\{[Cu_4(mal)_4(pyz)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (**1.1**) (рис. 7.1).

В 2001 году испанские ученые медленной диффузией растворов получили соединение $[Cu_2(mal)_2(H_2O)_2(4,4'-bpy)]_n$ (**25.1**) [61]. Изначально ими были сделаны попытки синтезировать данное соединение из водной среды, но получить его прямым синтезом не удалось, поэтому был использован метод медленной диффузии растворов с растворителями вода-этанол. В соединении наблюдались ферромагнитные обменные взаимодействия ($J = +12,4(1) \text{ см}^{-1}$) в пределах квадрата, образованного четырьмя ионами меди(II). В 2012 году китайские ученые получили слоистый полимер медленным испарением растворителя с сфенилпропилмалонатной кислотой в составе $[Zn(sphenylpropylmalonate)(4,4'-bpy)(H_2O)]_n \cdot (H_2O)_4$ (**26.1**), полученный полимер обладал люминесцентными свойствами [62]. Также был задепонирован в

Кембриджскую базу структурных данных координационный полимер на основе циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (H_2cbdc): $[Cu_2(cbdc)_2(4,4'-bpy)_2]_n$ (**27.1**) [63]. Структуры у соединений **25.1-27.27** аналогичны структуре $\{[Cu_2(mal)_2(H_2O)_2(4,4'-bpy)] \cdot H_2O\}_n$ (**24.1**).

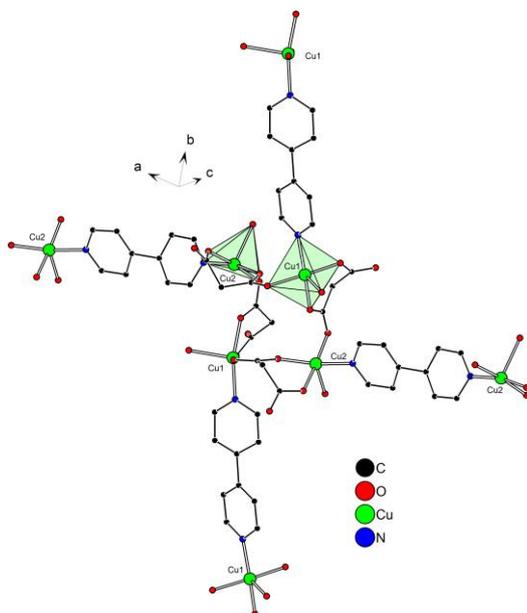


Рисунок 22.1 – Фрагмент слоистой структуры соединения $\{[Cu_2(mal)_2(H_2O)_2(4,4'-bpy)] \cdot H_2O\}_n$ (**24.1**) (атомы водорода не показаны).

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	M–O (H ₂ O), Å	(шестичленный хелатный угол O–M–O), °	Ссылка
24.1	4,4'-bpy	1.9329(2)- 1.9962(6)	2.0563(6)- 2.0577(3)	2.1909(5)- 2.2028(3)	89.524(11)- 89.660(7)	[60]
25.1	4,4'-bpy	1.922(6)- 1.984(5)	2.043(6)	2.225(6)	89.9(2)	[61]
26.1	4,4'-bpy	2.067(4)- 2.101(4)	2.141(5)- 2.201(5)	2.097(4)	86.22(17)	[62]
27.1	4,4'-bpy	1.941(3)- 2.151(3)	2.006(4)- 2.046(4)	-	91.31(13)- 92.31(13)	[63]

Таблица 5.1 – Некоторые длины связей в соединениях **24.1-27.1**.

В 1999 году двое английских ученых Лайтфут (Lightfoot) и Снедден (Snedden) гидротермальным методом синтеза получили координационный полимер кобальта(II) с анионами малоновой кислоты $[Co_2(mal)_2(4,4'-bpy)(H_2O)_2]_n$ (**28.1**), который обладал каркасной структурой (рис. 23.1) [64]. В их работе было отмечено, что системы, содержащие два разных органических лиганда, были плохо изучены на тот момент, и невозможно предсказать ни состав, ни структуру продукта реакции, состоящей из металлического центра и двух различных

органических лигандов. Для достижения некоторой рационализации и предсказательной силы ими было предложено получить гораздо большую базу данных такого типа структур. Стоит отметить, что на данный момент строение каркасных полимеров аналогично строения соединению **28.1** в работе Лайтфута и Снеддена является наиболее типичным для данного класса, что подтверждается в работах многих исследователей (табл. 6.1).

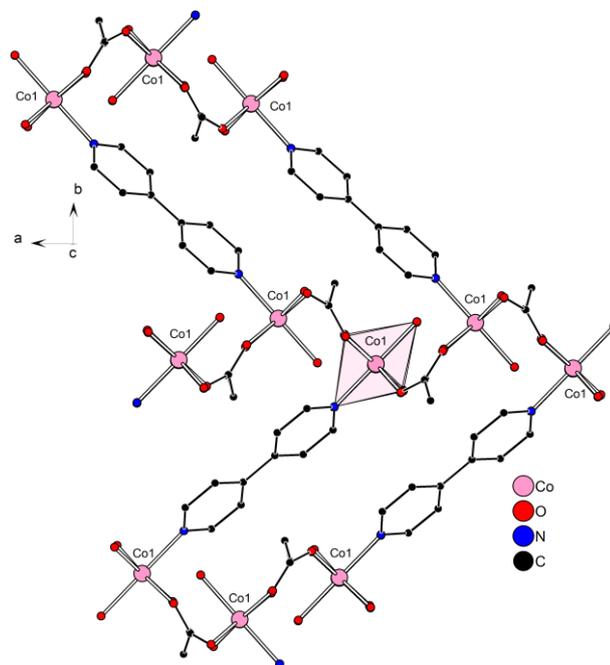


Рисунок 23.1 – Фрагмент каркасной структуры соединения $[\text{Co}_2(\text{mal})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**28.1**) вдоль оси ab (атомы водорода не показаны).

В 2003 году научной группой под руководством Маджи (Maji) получен каркасный полимер $[\text{Mn}_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ (**29.1**) [65], синтезированный по методике медленного испарения растворителя. $\{[\text{Zn}_2(\text{mal})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})_{0.25}\}_n$ (**30.1**) был получен в 2006 году также с помощью гидротермального метода синтеза и представляет собой каркасный полимер [66]. Были проведены термические исследования, где показано, что полимер начинает медленно терять сольватные молекулы воды от 100 до 150°C, а начало разложения соединения происходит после 220°C. С замещенным аналогом малоновой кислоты – метилмалоновой, координационный полимер $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{Memal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**31. 1**) был получен в 2007 году испанскими учеными методом медленной диффузии растворов. Обнаружено, что слабое преобладающее ферромагнитное взаимодействие, сосуществует с очень слабым антиферромагнитным взаимодействием [46].

Большая серия координационных полимеров схожего строения получена в 2010 году методом медленной диффузии растворов, где при замене атома металла в исходной смеси,

сохранялся мотив полимеров $[\text{Fe}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{Memal})_2(\text{Cl})(\text{OH}^-)]_n$ (**32.1**), $[\text{Mn}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{Memal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**33.1**), $[\text{Co}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{Memal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**34.1**), $[\text{Zn}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{Memal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**35.1**). В 2011 $[\text{Mn}_2(\text{Etmal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ (**36.1**) [56,57]. В 2013 группой китайских ученых был синтезирован методом медленной диффузии растворов полимер $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{mal})]_2(4,4'\text{-bpy})\}_n \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**37.1**), обладающий люминесцентными и каталитическими свойствами [58]. В 2014 гидротермальным способом получен $[\text{Zn}(\text{cbdc})(4,4'\text{-bpy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**38.1**), обладающий люминесцентными свойствами [70]. Позже были задепонированы структуры $[\text{Co}_2(\text{cbdc})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**39.1**) и $[\text{Mn}_2(\text{cbdc})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**40.1**) [71,72].

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	M–O (H ₂ O), Å	(шестичленный хелатный угол O–M–O), °	Ссылка
28.1	4,4'-bpy	2.082(7)- 2.099(7)	2.167(9)	2.137(7)	85.6(3)	[64]
29.1	4,4'-bpy	2.164(3)- 2.171(3)	2.2755(18)	2.2354(18)	82.90(11)	[65]
30.1	4,4'-bpy	2.099(4)- 2.104(4)	2.143(4)	2.135(4)	85.44(14)	[66]
31.1	4,4'-bpy	2.080(4)- 2.234(5)	2.025(4)	1.980(4)	86.64(17)	[46]
32.1	4,4'-bpy	2.0986(17)- 2.1280(17)	2.206(2)	–	83.94(7)	[67]
33.1	4,4'-bpy	2.1562(14)- 2.1754(14)	2.2824(16)	2.2217(15)	82.68(5)	[67]
34.1	4,4'-bpy	2.0660(12)- 2.1040(12)	2.1586(14)	2.1369(12)	85.61(5)	[67]
35.1	4,4'-bpy	2.0880(14)- 2.1229(13)	2.1614(16)	2.1248(15)	85.17(5)	[67]
36.1	4,4'-bpy	2.149(7)- 2.182(7)	2.290(8)	2.229(7)	82.5(3)	[68]
37.1	4,4'-bpy	2.080(4)- 2.127(4)	2.168(5)- 2.153(5)	2.141(6)- 2.148(6)	85.20(18)- 85.9(2)	[69]
38.1	4,4'-bpy	2.088(4)- 2.114(5)	2.183(8)	2.119(7)	86.2(2)	[70]
39.1	4,4'-bpy	2.068(2)- 2.083(2)	2.167(3)	2.139(3)	86.04(11)	[71]
40.1	4,4'-bpy	2.129(4)- 2.169(4)	2.280(8)- 2.310(7)	2.205(7)- 2.244(6)	82.22(19)- 83.79(19)	[72]

Таблица 6.1 – Некоторые длины связей в соединениях **28.1-40.1**.

В 2005 году было получено соединение с дианионами фенилмалоновой кислоты (Phmal^{2-}) методом медленной диффузии растворов $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{Phmal})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**41.1**) со слоистой структурой (рис 24.1) [73]. Слабые магнитные взаимодействия ($J = -0.59(1) \text{ см}^{-1}$, $g = 2.21(2)$, и R

$= 5.2 \times 10^{-5}$) наблюдались в полимере **41.1**. Конформация карбоксилатного мостика и другие структурные факторы, такие как планарность пути обмена, объясняют природу магнитного взаимодействия.

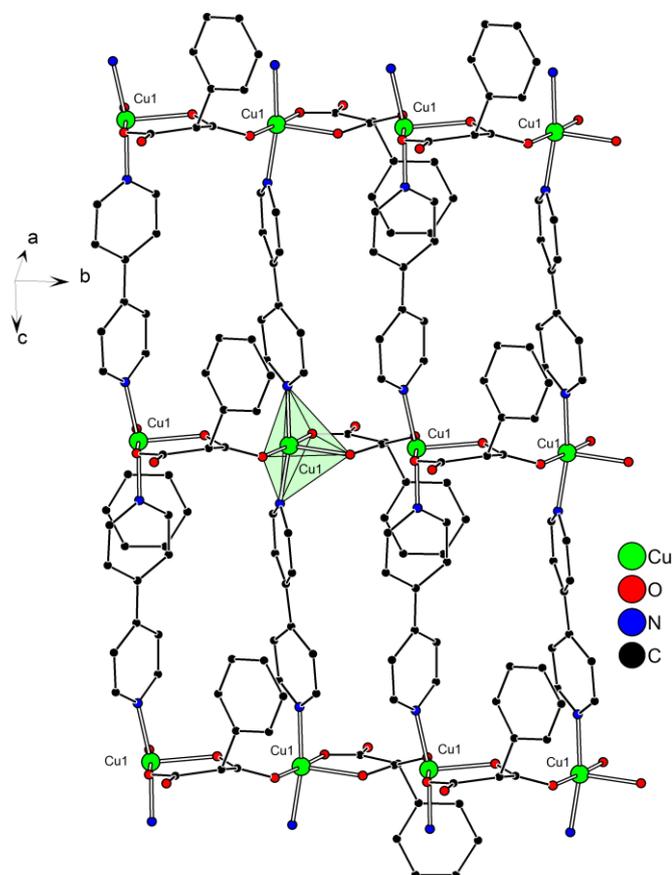


Рисунок 24.1 – Фрагмент слоистой структуры $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{Phmal})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**41.1**). (атомы водорода не показаны).

В 2006 году по аналогичной методике был получен координационный полимер меди(II) с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (cbdc^{2-}) и 4,4'-бипиридином – $[\text{Cu}_2(\text{cbdc})_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ (**42.1**) [74]. Мотив строения сохраняется при замене фенилмалоновой кислоты на циклобутан-1,1-дикарбоновую. Исследования магнитных свойств подтвердили теорию, изложенную Коласио и коллегами [75], когда карбоксилатные группы связывают медь(II) в *syn-anti* положениях, магнитное взаимодействие через мостиковый лиганд всегда очень мало, независимо от структурного параметра мостика.

В 2007 году группа китайских ученых под руководством Вонга получила каркасный полимер необычной структуры (рис. 25.1). Координационный полимер $\{[\text{Cu}_4(4,4'\text{-bpy})_8(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2\}_n$ (**43.1**) был получен методом медленного испарения растворителя [76]. Соединение аналогичного строения получено в 2010 году испанскими

учеными, используя аналогичную методику синтеза $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_2][\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{Metal})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\}_n \cdot n\text{NO}_3 \cdot 3.5n\text{H}_2\text{O}$ (**44.1**) [67]. Для данного соединения также были исследованы магнитные свойства, где обнаружено слабое антиферромагнитное взаимодействие. При комнатной температуре значение χ_{MT} составляет $0.42 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$, что соответствует магнитно изолированному спиновому дублету меди(II). При охлаждении χ_{MT} остается практически постоянным до 40 К, после чего плавно уменьшается до $0.32 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$ при 2 К.

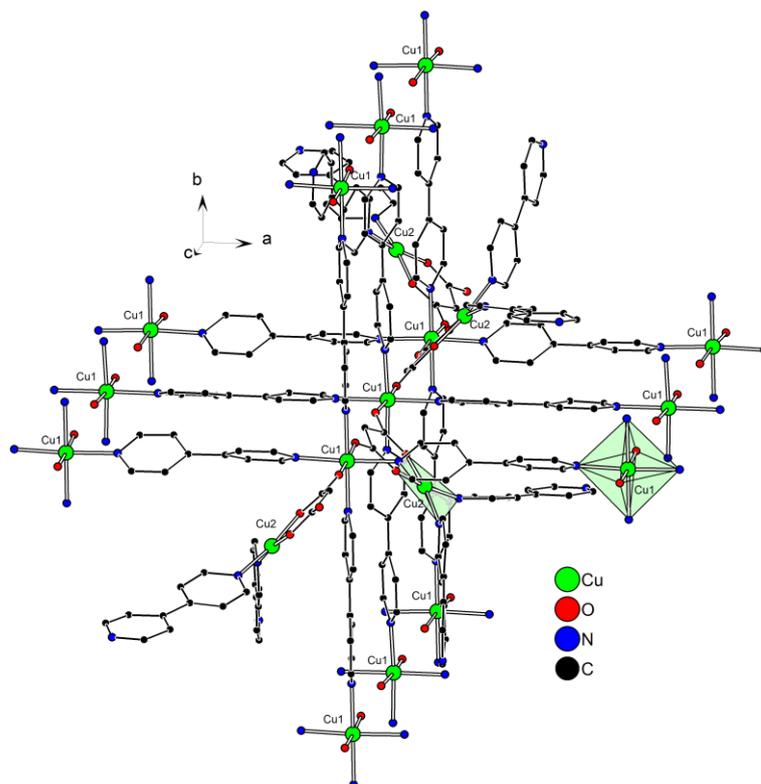


Рисунок 25.1 – Фрагмент каркаса в $\{[\text{Cu}_4(4,4'\text{-bpy})_8(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2\}_n$ (**43.1**) (сольватные молекулы воды и метанола, а также атомы водорода и хлора не показаны).

Также, возможно образование и одномерных архитектур с 4,4'-бипиридином. Так, в 2011 году группой китайских ученых получен цепочечный полимер марганца(II) методом медленного испарения растворителя с анионами 2,2-бис(3-фенилпропил)малоновой кислоты и 4,4'-бипиридином: $[\text{Mn}(\text{bpmc})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**45.1**) (рис. 26.1). Кроме редкой для 4,4'-бипиридина архитектуры, данный координационный полимер проявляет люминесцентные свойства и обладает способностью расщеплять экстрадированные клетки Хела.

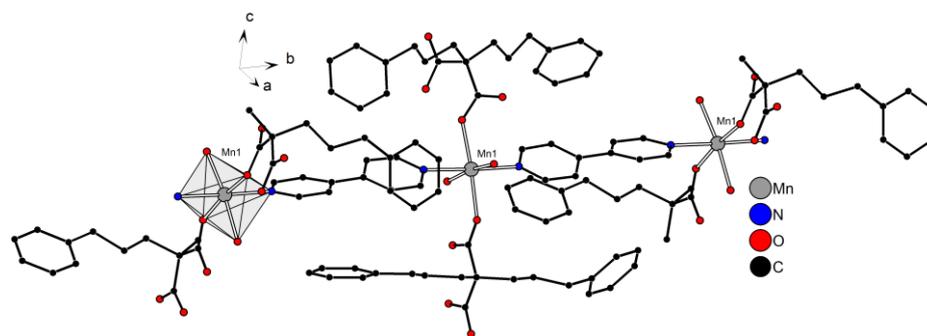


Рисунок 26.1 – Строение $[\text{Mn}(\text{bpmc})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**45.1**)
(атомы водорода и хлора не показаны)

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	M–O (H ₂ O), Å	(шестичленный хелатный угол O–M–O), °	Ссылка
41.1	4,4'-bpy	1.928(2)- 2.185(2)	2.0220(19)- 2.041(2)	–	89.40(8)	[73]
42.1	4,4'-bpy	1.9149(18)- 2.1415(18)	2.0320(19)- 2.065(2)	–	91.42(7)- 91.79(7)	[74]
43.1	4,4'-bpy	1.906(6)- 2.349(8)	2.011(10)- 2.089(5)	–	92.17(19)	[76]
44.1	4,4'-bpy	1.908(3)- 2.394(3)	2.006(4)- 2.083(5)	2.399(6)	92.14(14)	[67]
45.1	4,4'-bpy	2.160(3)- 2.169(3)	2.228(3)- 2.245(3)	2.179(3)- 2.193(3)	–	[77]

Таблица 7.1 – Некоторые длины связей в соединениях **41.1-45.1**.

I.6. Координационные соединения металлов *3d*-ряда на основе малонатов и гомологов 4,4'-бипиридина

В 1999 году группой китайских учёных было получено первое координационное соединение меди(II) с анионами малоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилметаном в качестве лигандов. Таким образом, было получено соединение, в составе которого был не жесткий лиганд 4,4'-бипиридин, а его более гибкий аналог 4,4'-диаминодифенилметан (MDA). Соединение $\{[\text{Cu}(\text{MDA})(\text{mal})\text{Cl}]\text{Cl}\}_2$ (**46.1**) является бидерным комплексом, получаемым методом медленного испарения водно-спиртового раствора (рис. 27.1) [78]. В структуре бидерного макроцикла каждый атом Cu(II) находится в тригонально-бипирамидальном окружении. Экваториальная плоскость состоит из одного атома азота 4,4'-диаминодифенилметана, одного атома кислорода карбоксилатной группы анионов малоновой кислоты и одного концевго атома хлора, поскольку при синтезе был использован хлорид меди(II) в качестве исходной соли металла. Апикальные позиции заняты одним атомом кислорода карбоксильной группы малоновой кислоты и одним атом азота другой молекулы 4,4'-

диаминодифенилметана. Малоновая кислота, как бидентатный лиганд, координируется атомом меди(II), образуя с ним шестичленное хелатное кольцо. А две молекулы 4,4'-диаминодифенилметана связывают два атома меди(II) между собой с образованием макроцикла.

В 2004 году был получен макроцикл аналогичного соединению **46.1** строения $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{MDA})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**47.1**), в котором у атома меди(II) в окружении вместо координированного атома хлора была координированная молекула воды [79]. В 2013 году синтезирован биядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Phmal})_2(\text{MDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**48.1**) с анионами фенилмалоновой кислоты, замена заместителя у малонат-аниона никак не сказывается на конечной структуре образующегося соединения и приводит к получению изоструктурного комплекса [80]. Замена 4,4'-диаминодифенилметана (MDA) на 4,4'-диаминодифениловый эфир (ODA) продемонстрировала получение аналогичных систем, что опубликовано в работе 2015 года, где методом медленного испарения раствора получен комплекс $[\text{Cu}(\text{ODA})(\text{Phmal})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**49.1**) с подобным строением [81].

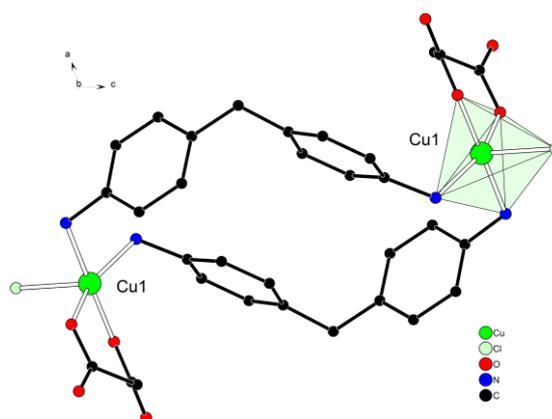


Рисунок 27.1 – Структура соединения $\{[\text{Cu}(\text{MDA})(\text{mal})\text{Cl}]\text{Cl}\}_2$ (**46.1**) (атомы водорода не показаны).

В 2007 году Р. ЛаДука (LaDusa) и М. Монтни (Montney) опубликовали методику получения координационного полимера меди(II) с 4,4'-дипиридиламином (dpa) в качестве N-донорного мостикового лиганда $\{[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{dpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**50.1**) методом медленного испарения растворителя (рис. 28.1) [82]. В отличие от 4,4'-bpy, 4,4'-дипиридиламин является более конформационно лабильным донорным лигандом и способен образовывать водородные связи, которые могут действовать в совокупности, способствуя образованию новых координационных полимеров. Имея слоистое строение, координационный полимер состоит из чередующихся *syn-anti* и *anti-anti* малонатных цепей меди(II), связанных в мотив елочного слоя

с (6,3)-сетью посредством связывания лигандов *dra*. Магнитные исследования указывают на наличие слабых ферромагнитных обменных взаимодействий через одномерные цепи малоната меди(II) ($J = 0.64(1) \text{ см}^{-1}$ и $g = 2.033(4)$).

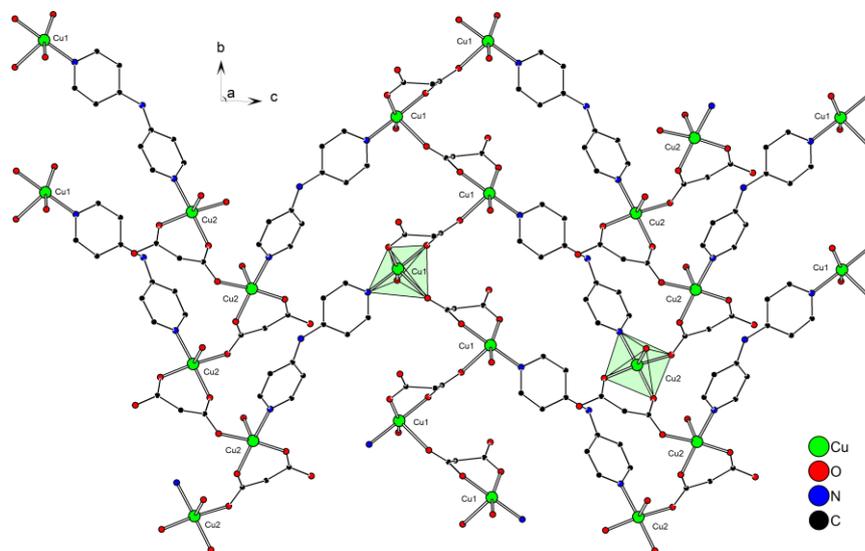


Рисунок 28.1 – Структура слоя $\{[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{dra})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**50.1**) (атомы водорода не показаны).

В 2008 году группа учёных под руководством Р. ЛаДука (LaDuca) также синтезировала два новых соединения никеля(II) и кобальта(II) с анионам малоновой кислоты и 4,4'-дипиридиламином гидротермальным методом: $\{[\text{Ni}_2(\text{mal})_2(\text{dra})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**51.1**), $\{[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{dra})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**52.1**) (рис. 29.1) [83]. В отличие от слоистого полимера меди(II), полученного ранее $\{[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{dra})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**50.1**), данные соединения обладают каркасной структурой и изоструктурны между собой. В данных соединениях атом металла находится в искаженном октаэдрическом окружении $[\text{MO}_5\text{N}]$. Соединение слоев на основе малоната через *dra* создает полимерный каркас с топологией $4^4 6^6$ (решетка *sqr*) в обоих случаях. Магнетохимические исследования показывают наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий ($g = 2.08(2)$, $J = -1.05(8) \text{ см}^{-3}$) в соединении с Co(II), и ферромагнитные ($g = 2.201(1)$, $J = 0.289(1) \text{ см}^{-3}$) в изоструктурном соединении с Ni(II). Кроме того, в данном исследовании показано, что центральная аминогруппа в лиганде *dra* способствует образованию водородных связей с вовлеченными молекулами воды при кристаллизации, что приводит к образованию зарождающихся пустот небольшого объема.

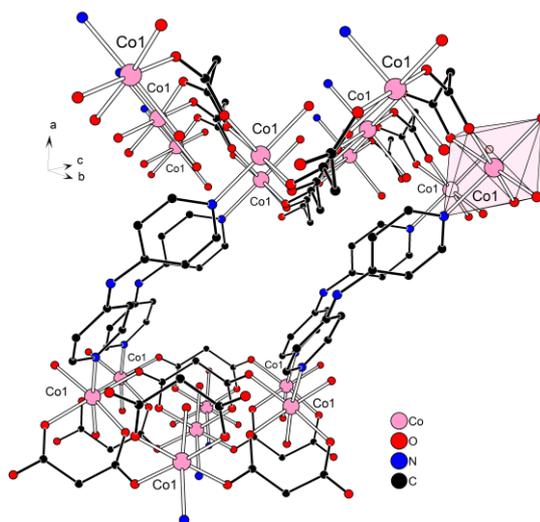


Рисунок 29.1 – Структура соединения $\{[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{dpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**52.1**)
(атомы водорода не показаны).

В 2010 году научная группа Р. ЛаДука (LaDuca) медленной диффузией растворов вода-этанол синтезировали координационный полимер с анионами диметилмалоновой кислоты и dpa $\{[\text{Cu}_3(\text{Me}_2\text{Mal})_2(\text{dpa})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**53.1**) – каркасный полимер, обладающий (4,5)-связной бинодальной сетью с $(4^4 6^2)(4^6 6^4)_2$ топологией [84]. Переход от монозамещенных малонат-анионов к диметилмалонат-анионам позволил оценить как степень замещения, так и как различные типы координационного окружения способствуют значительному структурному разнообразию в этой системе [84].

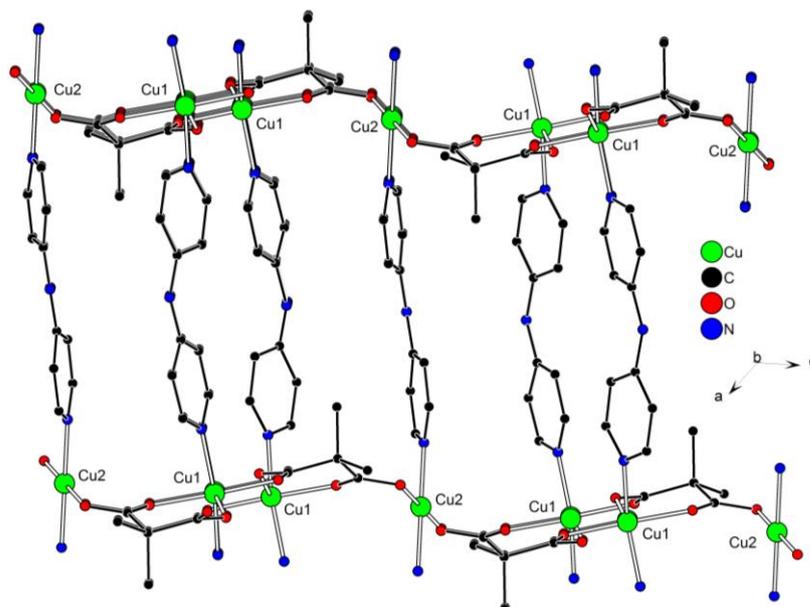


Рисунок 30.1 – Фрагмент каркаса $\{[\text{Cu}_3(\text{Me}_2\text{Mal})_2(\text{dpa})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**53.1**)
(атомы водорода не показаны).

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	M–O (H ₂ O), Å	(шестичленный хелатный угол O–M–O), °	Ссылка
46.1	MDA	1.9384(4)- 1.9603(5)	2.0231(4)- 2.0872(6)	–	92.56(2)	[78]
47.1	MDA	1.928(2)- 1.948(3)	2.031(3)- 2.068(3)	2.298(3)	92.49(11)	[79]
48.1	MDA	1.938(3)- 1.955(3)	2.019(3)- 2.061(3)	2.257(3)	91.63(11)	[89]
49.1	ODA	1.935(2)- 1.950(2)	2.030(3)- 2.047(3)	2.242(2)	91.67(9)	[81]
50.1	dpa	1.923(3)- 2.362(3)	1.982(4)- 1.997(4)	2.362(3)- 2.545(4)	90.79(14)- 91.67(13)	[82]
51.1	dpa	2.046(3)- 2.086(3)	2.106(4)	2.103(4)	88.37(12)	[83]
52.1	dpa	2.0825(13)- 2.1125(12)	2.1553(14)	2.1531(12)	86.40(5)	[83]
53.1	dpa	1.962(2)- 2.199(2)	1.993(2)- 2.027(2)	–	85.69(8)	[84]

Таблица 8.1 – Некоторые длины связей в соединениях **46.1-53.1**.

В 2007 году Джин (Jin) и Чен (Chen) методом медленного испарения получили соединения $\{[\text{Co}(\text{mal})(\text{бис}(\text{N-имидазолил})\text{метан})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{MeOH}\}_n$ (**54.1**) и $\{[\text{Mn}(\text{mal})(\text{бис}(\text{N-имидазолил})\text{метан})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**55.1**) (рис. 31.1), а в 2012 $[\text{Ni}(\text{mal})(\text{бис}(\text{N-имидазолил})\text{метан})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**56.1**) изоструктурного строения с бис(N-имидазолил)метаном в качестве мостикового N-донорного лиганда [85-87]. Образуются полимеры слоистого строения, в которых атом соответствующего металла находится в октаэдрическом окружении. Два имидазолильных лиганда координируются к центральному иону металла. Еще четыре позиции занимают четыре атома кислорода, один от координированной молекулы воды, другие от карбоксильных групп двух разных малонат-анионов. Малонатный анион координируется к одному атому металла в хелатной форме двумя из четырех атомов кислорода и дополнительно связывает второй атом металла одним из двух оставшихся атомов кислорода. Таким образом, в соединении можно выделить димерные фрагменты $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{mal})_2(\text{бис}(\text{N-имидазолил})\text{метан})_2]$ (M^{II}

= Co, Mn), в которых два центра M^{II} соединены двойным мостиком с двумя молекулами бис(N-имидазолил)метана. Димерные звенья дополнительно удерживаются вместе малонатными анионами, имеющими μ_3 -координацию. Эта связь приводит к построению двумерной слоистой структуры. Для полученных соединений была исследована термическая устойчивость и показано, что разложение начинается с 242°C для **54.1**, 235°C для **55.1** и 244°C для **56.1**.

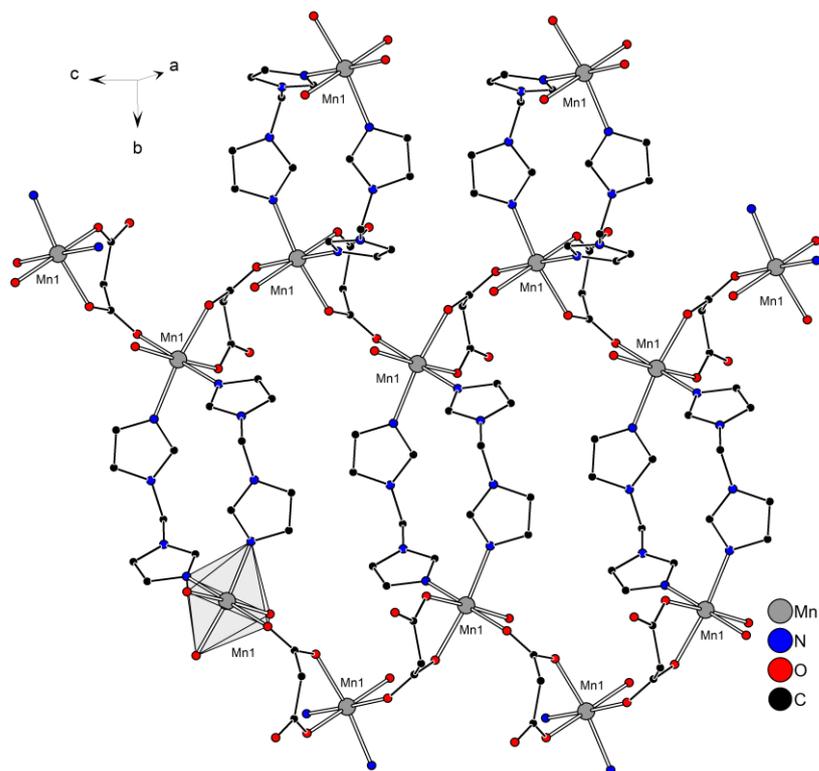


Рисунок 31.1 – Структура соединения $\{[Mn(mal)(\text{бис}(N\text{-имидазолил)метан})(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ (**55.1**) (атомы водорода не показаны).

Несколько отличается структура соединения, образующегося в случае использования метиленбис(3,5-диметилпиразола) (H_2MDP) в синтезе с малоновой кислотой и нитратом цинка(II) при гидротермальном синтезе. $\{[Zn(mal)(H_2MDP)] \cdot (H_2O)_{0.1}\}_n$ (**57.1**) является слоистым полимером и обладает невзаимопророщенной (4,4)-сетью (рис. 32.1) [88]. Здесь атомы цинка(II) находятся в тетраэдрическом окружении, при этом не наблюдается хелатная координация малонат-дианионов к металлоцентру. Два координационных места отведены двум атомам азота двух молекул метиленбис(3,5-диметилпиразола), которые связывают по два атома цинка(II) между собой, а остальные два места принадлежат атомам кислорода бис-монодентатно связанных малонат-анионов.

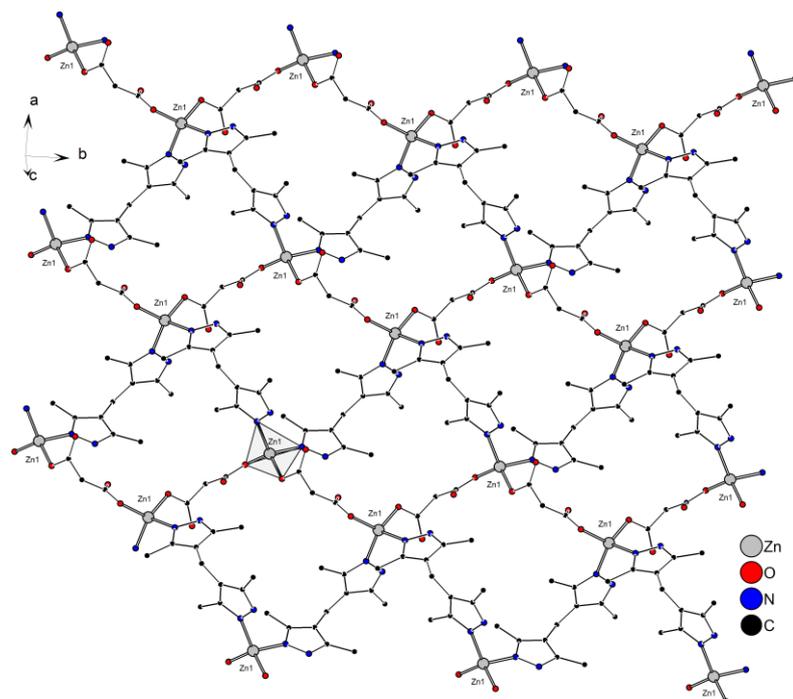


Рисунок 32.1 – Структура соединения $\{[\text{Zn}(\text{Mal})(\text{H}_2\text{MDP})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.1}\}_n$ (**57.1**)
(атомы водорода не показаны)

Представленные результаты показывают, что получение различных координационных полимеров с разнообразной сетчатой структурой вполне возможно путем использования гибких дикарбоксилатов и диимидазолильных соединений. Использование гибких лигандов не обязательно приводит к трехмерным взаимопроникающим структурам. Структурные особенности, наблюдаемые в пяти представленных выше полимерах, говорят о том, что желательные функциональные материалы с различными структурными мотивами могут быть получены путем выбора подходящих лигандов.

Однако, при синтезе с N,N' -сульфурилдиимидазолом (sdi) в качестве N -донорного лиганда в системе с цинком(II) и малоновой кислотой образуется соединение с каркасной структурой $[\text{Zn}(\text{sdi})_{0.5}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**58.1**), мотив каркаса которого аналогичен каркасным соединениям с 4,4'-бипиридином или пиазином и может быть описан как трехмерная (3,4)-связная сеть с топологией $(6^3)(6^5 \cdot 8)$ (рис. 10.1, 23.1) [89]. Стоит отметить, что в работе авторов под руководством К. Лию (Liu), данное соединение образовывалось при pH реакционной смеси равной 6.0, тогда как при pH = 5.0 получались кристаллы цепочечного полимера без малонат-анионов в составе $\{[\text{Zn}(\text{sdi})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{NO}_3\}_n$ [89]. Каркасная структура устойчива до 265°C и при возбуждении светом с длиной волны 340 нм интенсивные пики излучения появляются при 433 нм. По сравнению со свободным лигандом sdi, в соединении **58.1** наблюдается красное

смещение пика максимума эмиссии на 5 нм, что предположительно связано с внутрiligандным переносом заряда.

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	M–O (H ₂ O), Å	(шестиленный хелатный угол O–M–O), °	Ссылка
54.1	бис(N- имидазолил)метан	2.092(3)- 2.141(3)	2.118(4)- 2.131(3)	2.093(3)	85.44(11)	[85]
55.1	бис(N- имидазолил)метан	2.183(3)- 2.198(2)	2.234(3)- 2.258(3)	2.174(3)	83.13(9)	[86]
56.1	бис(N- имидазолил)метан	2.0634(15) - 2.1020(16)	2.0648(19)- 2.0717(19)	2.0798(16)	87.00(6)	[87]
57.1	H ₂ MDP	1.9494(14) - 1.9522(14)	2.0139(17)- 2.0219(16)	–	–	[88]
58.1	sdi	2.088(5)- 2.111(6)	2.142(7)	2.139(6)	85.4(2)	[89]

Таблица 9.1 – Некоторые длины связей в соединениях **54.1-58.1**.

I. 7. Координационные соединения металлов 3d-ряда на основе малонатов с 1,2-бис(4-пиридил)этаном (bra) и 1,2-бис(4-пиридил)этиленом (bre)

1,2-бис(4-пиридил)этан (bra) широко используется в качестве органического лиганда для построения координационных полимеров различной размерности. Он может использоваться в координационной химии в качестве бидентатно-мостикового лиганда [90], а также может выступать в качестве терминального лиганда [91]. Описаны примеры комплексов, где молекула 1,2-бис(4-пиридил)этана выступает в качестве молекулы-хозяина [92]. Бра может принимать различные конформации из-за наличия гибкой этильной группы между пиридиновыми кольцами, которые могут быть дополнительно вовлечены в водородные связи и/или стэкинг-взаимодействия [93]. Материалы на основе координационных соединений с молекулами BRA могут проявлять различные практически важные свойства - от магнетизма и катализа до нелинейной оптики [94,95].

В 2003 году Сэин (Sain) с коллегами получили соединение $\{[\text{Cu}_3(\text{mal})_2(\text{bra})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**59.1**) методом медленного испарения растворителя из

системы вода-метанол (рис. 33.1) [96]. Для синтеза данного координационного полимера был использован 1,2-бис(4-пиридил)этан. В этом соединении также наблюдается каркасный тип архитектуры. Структура обладает открытым каркасом, который состоит из слоев $\{[\text{Cu}_3(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ и столбчатых лигандов бра, которые связывают слои между собой (рис. 34.1). Термогравиметрические исследования показывают устойчивость безсолеватного каркаса до 180°C.

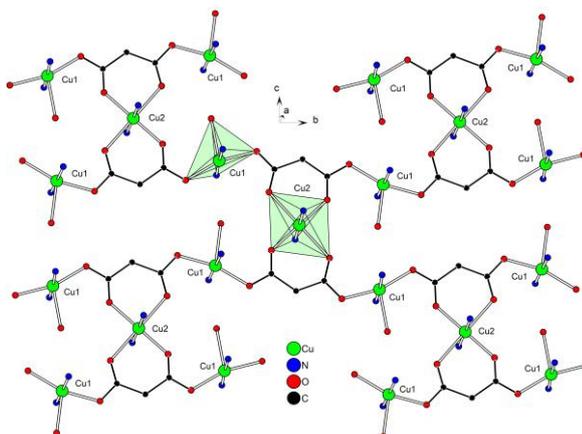


Рисунок 33.1 – Слои соединения $\{[\text{Cu}_3(\text{mal})_2(\text{bpa})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**59.1**) (атомы водорода не показаны).

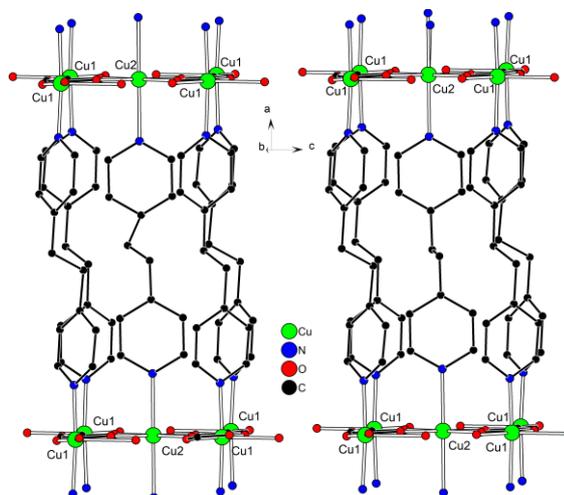


Рисунок 34.1 – Фрагмент соединения $\{[\text{Cu}_3(\text{mal})_2(\text{bpa})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**59.1**) (атомы водорода не показаны).

В том же году испанская группа исследователей под руководством Дельгадо (Delgado) синтезировала координационный полимер с 1,2-бис(4-пиридил)этиленом (bre). Полученный методом медленной диффузии растворов вода-этанол координационный полимер $[\text{Cu}_4(\text{mal})_4(\text{bre})_3]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**60.1**) обладает каркасной структурой как и в соединении **59.1**, но

здесь малонатные лиганды демонстрируют два разных типа координации (рис. 35.1, 36.1) [97]. Один малонат действует одновременно как монодентатный и бидентатный лиганд, проявляя *syn-anti* конформацию. В то время как другой малонатный лиганд связывает сразу четыре атома меди(II), принимая одновременно трис-монодентатный и бидентатный типы координации, карбоксилатные мостики в данном малонат-анионе имеют *syn-anti* и *anti-anti* конформации. Соединение также демонстрирует ферромагнитные обменные взаимодействия: при 290 К значение $\chi_{\text{M}}T$ составляет $1.5 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$, что соответствует четырем магнитно изолированным ионам Cu(II), при охлаждении величина $\chi_{\text{M}}T$ постепенно увеличивается и достигает $2.66 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$ при 2 К.

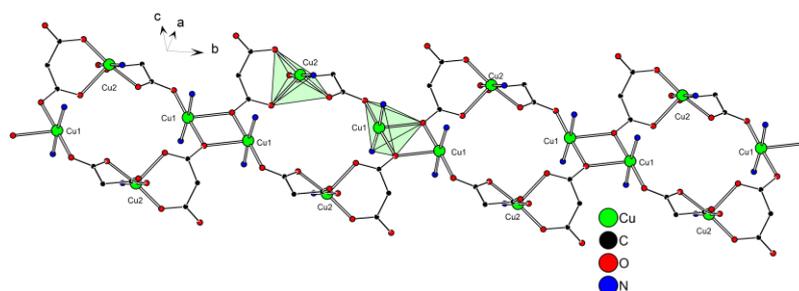


Рисунок 35.1 – Слои соединения $[\text{Cu}_4(\text{mal})_4(\text{bpe})_3]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**60.1**)
(атомы водорода не показаны).

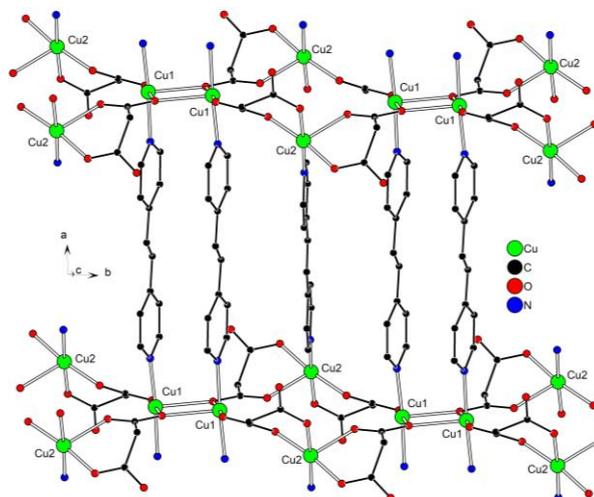


Рисунок 36.1 – Фрагмент соединения $[\text{Cu}_4(\text{mal})_4(\text{bpe})_3]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**60.1**)
(атомы водорода не показаны).

Первый координационный полимер марганца(II) с анионами малоновой кислоты и 1,2-бис(4-пиридил)этиленом был получен в 2006 году методом медленного испарения растворителя. Строение каркаса в соединении $\{[\text{Mn}_2(\text{mal})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5(\text{bpe}) \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{OH})\}_n$ (**61.1**) аналогично каркасным мотивам, которыми обладали соединения из прошлых разделов с

такими жесткими лигандами как пиразин (**2.1**, **3.1**) и 4,4'-бипиридин (**28.1**), где малонатные дианионы составляют слои в типичном способе координации $\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ лигандов по отношению к трем ионам металлов (рис. 37.1, 38.1) [98]. В данной полимере присутствуют сольватные молекулы N-донорного лиганда, которые, как показывают данные термогравиметрического анализа, не покидают полости вплоть до достижения 200°C при которой начинается разложение каркасной структуры координационного полимера. Координационный полимер **61.1** обладает магнитными свойствами. Зависимость χ_{MT} от температуры для **61.1** показывает наличие слабых антиферромагнитных обменных взаимодействий между центрами Mn(II). При 300 К значение χ_{MT} составляет 4.35 см³·моль⁻¹·К, что соответствует магнитно изолированному иону Mn(II). Эта величина остается почти неизменной до 100 К, после чего она постепенно уменьшается при дальнейшем охлаждении и достигает 1.3 см³·моль⁻¹·К при 2 К.

Методом медленной диффузией растворов водно-этанольной системы получены соединения [Cu(cbdca)(bpa)]_n (**62.1**) и [Mn(cbdca)(bpa)(H₂O)]_n (**63.1**), при получении которых вместо малоновой была использована циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота (H₂cbdc). Соединения **61.1**, **62.1** и **63.1** демонстрируют аналогичное строение каркасных структур. Для соединения **62.1** продемонстрировано наличие слабых антиферромагнитных обменных взаимодействий ($J = -0.94 \text{ см}^{-1}$) для соединения меди(II) [74,99]. Описаны каркасные полимеры с анионами этилмалоновой кислоты [Mn₂(Etmal)₂(H₂O)₂(bpe)]_n (**64.1**) и [Mn₂(Etmal)₂(H₂O)₂(bpa)]_n (**65.1**), в которых присутствуют слабые антиферромагнитные обменные взаимодействия вдоль *syn-anti* карбоксилатных мостиков. При комнатной температуре значения χ_{MT} составляют 4.28 (**64.1**), 4.28 (**65.1**), что соответствует магнитно изолированным ионам марганца(II) ($\chi_{\text{MT}} = 4.375 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$ для $S_{\text{Mn}} = 5/2$ и $g = 2.0$). По мере охлаждения эти значения остаются практически постоянными до температуры около 120 К, после чего они монотонно уменьшаются, достигая минимальных значений 0.71 (**64.1**), 1.35 (**65.1**) при 1.9 К. [68]. Из системы вода-метанол медленной диффузией растворов синтезировали соединения цинка(II) [Zn₂(bpa)(Memal)₂(H₂O)₂]_n (**66.1**) и [Zn₂(bpe)(Memal)₂(H₂O)₂]_n (**67.1**), которые показывают термическую устойчивость до 170°C [100]. При исследовании люминесцентных свойств было обнаружено, что положения полос эмиссии у соединения [Zn₂(bpe)(Memal)₂(H₂O)₂]_n (**67.1**) смещены в область синего цвета на 10 нм по сравнению с излучением изолированных лигандов. Напротив, положение полосы излучения в [Zn₂(bpa)(Memal)₂(H₂O)₂]_n (**66.1**) смещено в красную сторону спектра примерно на 10 нм. Такие смещения обусловлены формированием координационных связей металл-лиганд. Из смеси

вода-ацетонитрил были получены соединения $\{[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2(\text{bpa})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ (**68.1**) и $\{[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2(\text{bpe})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ (**69.1**), которые также показали смещение полос испускания в сторону синего цвета спектра эмиссии по сравнению с соответствующими лигандами, что связано с переносом заряда от металла к лиганду [69]. Кроме того, были оценены их каталитические свойства. Известны также аналогичные каркасные упаковки у соединений $[\text{Zn}_2(\text{cbdc})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**70.1**) и $[\text{Co}_2(\text{cbdc})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**71.1**) [101,102].

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	M–O (H ₂ O), Å	(шестичленный хелатный угол O–M–O), °	Ссылка
59.1	bpa	1.951(2)- 2.265(3)	1.869(4)- 2.325(6)	2.251(3)	87.11(10)- 92.89(10)	[96]
60.1	bpe	1.940(2)- 2.370(2)	2.022(3)- 2.029(2)	–	88.42(8)	[97]
61.1	bpe	2.165(3)- 2.183(3)	2.297(3)	2.263(3)	83.17(11)	[98]
62.1	bpa	1.882(3)- 2.147(3)	1.998(3)- 2.013(3)	–	88.67(9)	[74]
63.1	bpa	2.1369(18)- 2.1650(17)	2.293(2)	2.2175(19)	82.69(6)	[99]
64.1	bpe	2.1523(18)- 2.1662(18)	2.289(2)	2.2312(19)	83.01(7)	[68]
65.1	bpa	2.153(3)- 2.162(3)	2.261(4)	2.223(3)	83.60(13)	[68]
66.1	bpa	2.088(2)- 2.125(2)	2.136(4)	2.129(4)	85.66(14)	[100]
67.1	bpe	2.074(6)- 2.133(6)	2.158(7)	2.135(6)	85.1(2)	[100]
68.1	bpa	2.1037(18)- 2.1329(18)	2.127(2)	2.1113(18)	85.27(7)	[69]
69.1	bpe	2.085(7)- 2.112(6)	2.139(3)	2.137(3)	85.71(11)	[69]
71.1	bpa	2.0651(17)-	2.1578(19)	2.1151(17)	85.83(6)	[101]

		2.1235(16)				
71.1	bpe	2.0590(19)- 2.0936(18)	2.158(2)	2.136(2)	85.59(7)	[102]

Таблица 10.1 – Некоторые длины связей в соединениях **59.1-71.1**.

Интересным методом синтеза было получено соединение $\{[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bra})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**72.1**), которое обладает аналогичной **70.1** и **71.1** каркасной структурой [103]. Используя гидротермальный метод синтеза, хлорид кобальта(II), bra и барбитуровую кислоту в воде выдерживали при 120°C в течение 40 часов. За это время барбитуратный цикл раскрывался, и образовывался комплекс с анионами малоновой кислоты $\{[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bra})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**72.1**). Без нагревания получают соединения с барбитурат-анионом в составе $[\text{M}^{\text{II}}(\text{bra})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{B}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (где B_2 – анион барбитуровой кислоты, $\text{M}^{2+} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$).

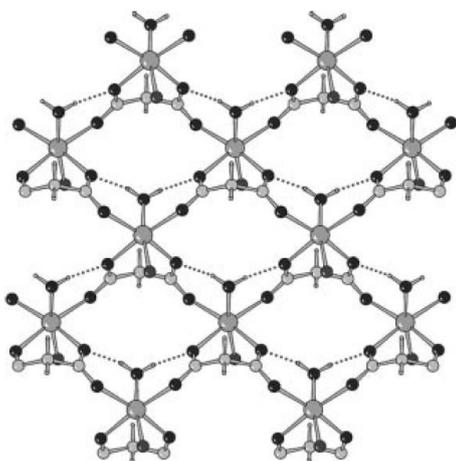


Рисунок 37.1 – Пример каркасной архитектуры с топологическим типом базовой сетки **ins** [98]. Слоистый фрагмент, образуемый металлоцентрами и малонат-анионами.

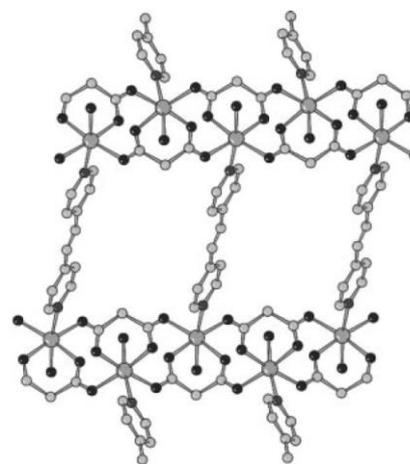


Рисунок 38.1 – Пример каркасной архитектуры с топологическим типом базовой сетки **ins**. Связывание слоёв за счет мостиковых N-донорных лигандов в каркас.

Однако, в соединении $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})]_n\cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**73.1**), которое получали также методом медленной диффузии водно-этанольных растворов, наблюдалось образование слоистой структуры, вместо каркасной (рис. 39.1) [104]. Архитектура представляет гофрированную двумерную сеть, где цепочки звеньев $\{\text{Cu}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})\}$ с карбоксилатными мостиками, связаны между собой бисмонодентатными bpe лигандами. Анионы малоновой кислоты связывают по два атома металла, координируясь к одному с образованием

шестичленный хелатный цикл и монодентатно ко второму. Измерения магнитной восприимчивости показывают наличие слабых ферромагнитных обменных взаимодействий через карбоксилатные пути обмена. При комнатной температуре значение χ_{MT} составляет $0.43 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$, что соответствует изолированному спиновому дублету. По мере охлаждения χ_{MT} увеличивается до $1.28 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$ при 2 К.

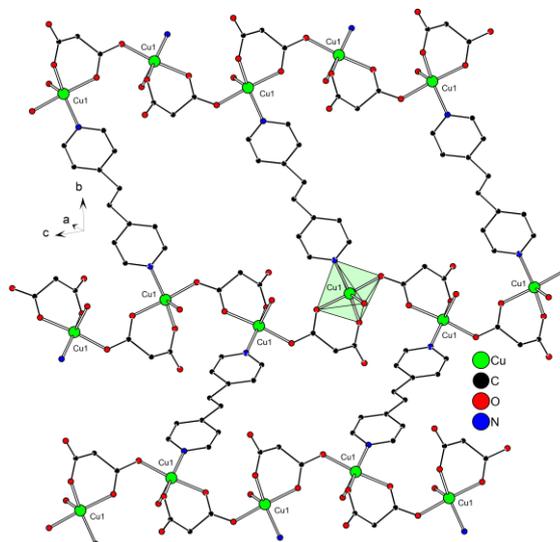


Рисунок 39.1 – Фрагмент слоистого соединения $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**73.1**) (атомы водорода не показаны).

Другой слоистый полимер меди(II) был синтезирован с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты в 2016 году $\{[\text{Cu}_4(\text{cbdc})_4(\text{bpa})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$ (**74.1**). В **74.1** два кристаллографически независимых атома меди(II), которые находятся в квадратно-пирамидальном окружении, сформированном тремя атомами кислорода двух циклобутан-1,1-дикарбоксилат-анионов, и двумя атомами азотов двух молекул 1,2-бис(4-пиридил)этана, которые связывают медь-циклобутандикарбоксилатные цепочечные фрагменты в слоистую структуру (рис. 40.1) [105].

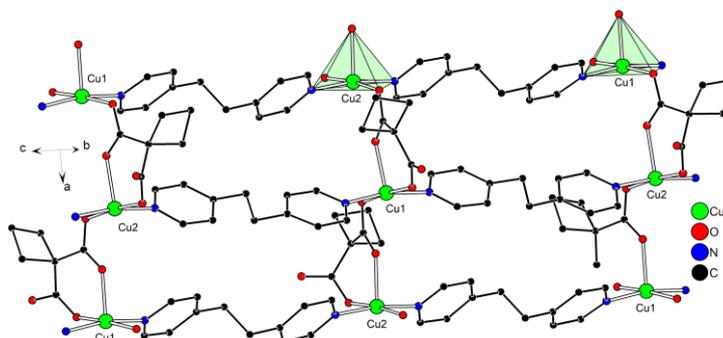


Рисунок 40.1 – Фрагмент соединения $\{[\text{Cu}_4(\text{cbdc})_4(\text{bpa})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$ (**74.1**) (атомы водорода не показаны).

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	M–O (H ₂ O), Å	(шестичленный хелатный угол O–M–O), °	Ссылка
72.1	bpa	2.0859(10)- 2.1088(10)	2.1465(17)	2.1341(15)	86.13(6)	[103]
73.1	bpe	1.9459(18)- 1.9589(19)	2.027(2)	2.221(2)	88.44(8)	[104]
74.1	bpa	1.943(2)- 2.171(2)	2.003(3)- 2.025(3)	–	90.79(9)-91.37(8)	[105]

Таблица 11.1 – Некоторые длины связей в соединениях 72.1-74.1.

I. 8. Координационные соединения металлов 3d-ряда на основе малонатов с 4,4'-азабиспиридином и 4,4'-триметилендипиридином

В 2005 году Ли и коллеги синтезировали координационный полимер с мостиковым N-донорным лигандом 4,4'-азабиспиридином (azpy). Структура $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})(\text{azpy})_{0.5}]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (75.1) (рис. 41.1) состоит из малонато-мостиковых однородных цепей меди(II), которые ковалентно связаны azpy, образуя двумерную волнообразную сеть, подобно соединению с 1,2-бис(4-пиридил)этиленом - $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})]_n\cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (73.1) (рис. 39.1) [106]. Магнитные обмены в соединении происходят через *syn-anti* карбоксилатный мостик ($J = 8.73(3) \text{ см}^{-1}$).

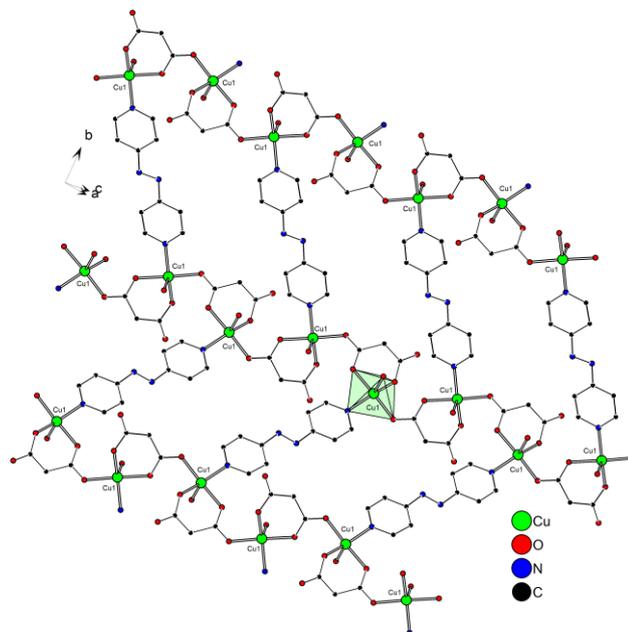


Рисунок 41.1 – Слоистый полимер $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})(\text{azpy})_{0.5}]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (75.1) (атомы водорода не показаны).

Полученный медленной диффузией растворов, каркасный полимер с 4,4'-триметилендипиридином (bpp) $\{[\text{Cu}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{bpp})][\text{Cu}(\text{mal})(\text{bpp})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**76.1**), обладал интересной архитектурой [107]. Его кристаллическая структура показывает переплетение мотивов катионного слоя, анионной цепи и нейтральной цепи, что дает редкую топологию $2\text{D} + 1\text{D} + 1\text{D} \rightarrow 3\text{D}$ (рис. 42.1, 43.1). В данном соединении нейтральные цепи, собранные из N-донорных лигандов, которые попарно связывают атомы меди(II) с хелатно координированным малонат-анионом $\{\text{Cu}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})\}$ и анионные цепи, составленные из фрагментов $\{\text{Cu}(\text{mal})(\text{Hmal})\}$, которые также связаны попарно через N-донорные мостиковые лиганды, перпендикулярно пронзают слои $[\text{Cu}(\text{dpp})_2(\text{H}_2\text{O})]_n^{2n+}$, реализуя каркасную архитектуру посредством $2\text{D} + 1\text{D} + 1\text{D} \rightarrow 3\text{D}$.

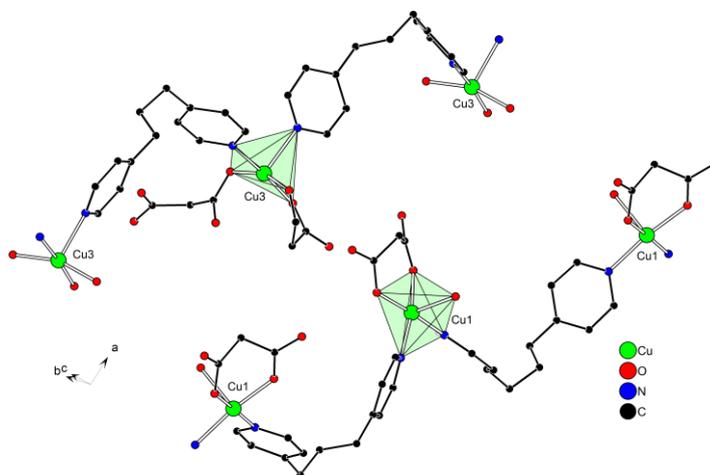


Рисунок 42.1 – Цепи в соединении **76.1** (атомы водорода не показаны).

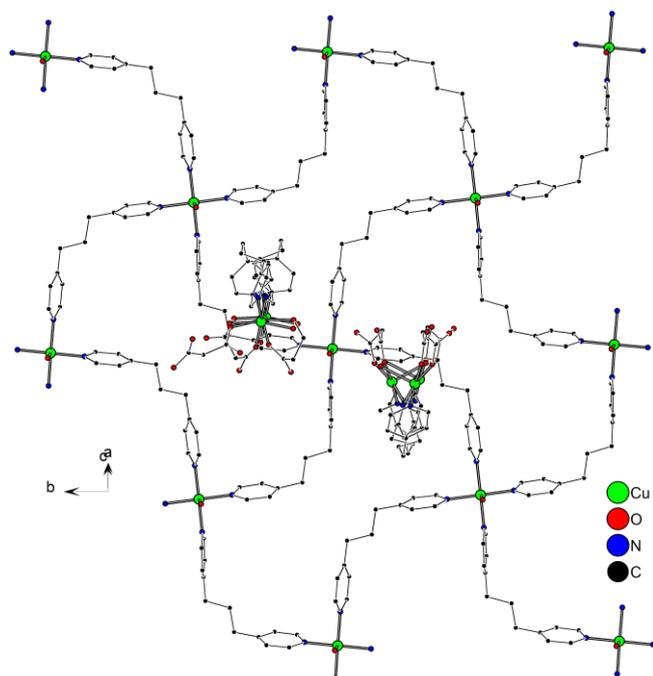


Рисунок 43.1 – Каркасный полимер (76.1) (атомы водорода не показаны).

В 2009 году группой А. Яна был синтезирован цепочечный полимер меди(II) с bprp в качестве мостикового лиганда $\{[\text{Cu}(\text{bprp})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (77.1) [108]. Соединение построено из одномерных полимерных цепочек Cu(II) с квадратно-пирамидальной геометрией. Координационное окружение сформировано атомами кислорода малонат-аниона с хелатной координацией, атомами кислорода молекул воды и двумя атомами азота двух молекул мостикового bprp (рис. 44.1).

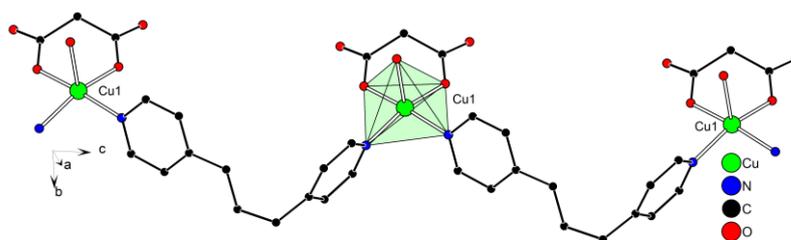


Рисунок 44.1 – Цепочечный полимер $\{[\text{Cu}(\text{bprp})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (77.1) (атомы водорода не показаны).

В работе под руководством Руиз-Перез, группа исследователей, варьируя замещенные аналоги малоновой кислоты и с помощью метода медленной диффузии растворов, синтезировали серию координационных полимеров марганца(II) с 4,4'-азобиспиридином в качестве N-донорного лиганда: $[\text{Mn}_2(\text{Memal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{azpy})]_n$ (78.1), $[\text{Mn}_2(\text{Me}_2\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{azpy})]_n$ (79.1), $[\text{Mn}_2(\text{Butmal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{azpy})]_n$ (80.1) (рис. 45.1) [109]. Соединения с диметилмалонат- и бутилмалонат-анионами в составе обладали изоструктурным строением, в которых рифленые

слои, состоящие из ионов марганца(II), связанные соответствующими мостиковыми дикарбоксилатными анионами *syn-anti*, были соединены между собой 4,4'-азобиспиридином. Каждый атом марганца(II) обладает искаженным октаэдрическим окружением, сформированном четырьмя атомами кислорода трех дикарбоксилатных анионов, причем один из них координируется на атом металла с образованием шестичленного хелатного цикла, и атомами кислорода координированных молекул воды и атомами азота от 4,4'-азобиспиридина. Топологический анализ строения данных координационных полимеров показывает, что они обладают (3,4)-связанной сетью **InS**-типа.

При исследовании магнитных свойств данных соединений было установлено, что в данных соединениях присутствуют обменные взаимодействия антиферромагнитного типа и значения максимальной магнитной восприимчивости составили 3.0 К (**78.1**), 5.5 К (**79.1**), 2.8 К (**80.1**). Данные магнитные характеристики были ожидаемы исходя из строения, где присутствует мостиковое *syn-anti* связывание карбоксилатов. А тонкие структурные различия в **79.1** обуславливают несколько большие значения магнитных взаимодействий.

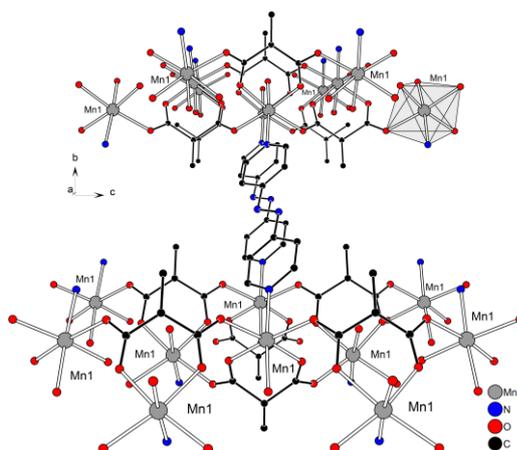


Рисунок 45.1 – Структура $[\text{Mn}_2(\text{Memal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{azpy})]_n$ (**78.1**) (атомы водорода не показаны).

При замене атомов марганца(II) на цинк(II) были получены соединения с аналогичным каркасным мотивом: $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{azpy})_{0.5}(\text{mal})] \cdot 0.25\text{azpy}\}_n$ (**81.1**), $\{[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2(\text{bpp})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ (**82.1**), $[\text{Zn}_2(\text{azpy})(\text{Memal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**83.1**). Также при замене метилмалоновой кислоты на её соединения-гомологи для соединений марганца(II) $[\text{Mn}_2(\text{Etmal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{azpy})]_n$ (**84.1**), $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{azpy})_{0.5}(\text{mal})] \cdot 0.25\text{azpy}\}_n$ (**85.1**) [68, 69, 100, 110] сохранялась структура каркаса.

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	M–O (H ₂ O), Å	(шестичленный хелатный угол O–M–O), °	Ссылка
75.1	azpy	1.9538(14)- 1.9649(16)	2.0489(17)	2.1947(16)	87.92(6)	[106]
76.1	bpp	1.943(2)- 1.980(2)	2.006(3)- 2.262(2)	2.251(2)- 2.327(2)	89.54(9)- 90.48(8)	[107]
77.1	bpp	1.9354(17)- 1.9491(16)	1.9997(19)- 2.0023(19)	2.313(2)	92.14(7)	[108]
78.1	azpy	2.147(2)- 2.175(2)	2.290(3)	2.226(3)	82.49(9)	[109]
79.1	azpy	2.160(2)- 2.171(2)	2.279(3)	2.216(2)	82.05(9)	[109]
80.1	azpy	2.150(3)- 2.156(4)	2.290(6)	2.216(5)	81.6(2)	[109]
81.1	azpy	2.084(2)- 2.094(2)	2.179(3)	2.153(2)	85.80(8)	[110]
82.1	bpp	2.101(2)- 2.116(2)	2.128(3)	2.123(2)	85.79(9)	[69]
83.1	azpy	2.096(4)- 2.101(4)	2.160(7)	2.121(6)	85.2(2)	[100]
84.1	azpy	2.149(3)- 2.161(3)	2.296(4)	2.229(3)	83.35(11)	[68]
85.1	azpy	2.146(2)- 2.160(2)	2.295(3)	2.251(2)	83.40(8)	[110]

Таблица 12.1 – Некоторые длины связей в соединениях **75.1-85.1**.

Отличным от каркасной структуры типа **InS** строением обладает соединение $[\text{Mn}_2(\text{Et}_2\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{azpy})_2]_n$ (**86.1**), где в качестве исходной кислоты использовалась диэтилмалоновая [109]. В **86.1** наблюдаются одномерные цепи $\text{Et}_2\text{mal-Mn(II)}$, которые связаны между собой 4,4'-азобиспиридином с формированием каркасного координационный полимера (рис. 46.1). Топологический тип базовой сетки в данном соединении – одноузловая **CdS**. Четыре кристаллографически независимых иона марганца(II) находятся в структуре, и каждый из них

обладает незначительно искаженным октаэдрическим окружением, сформированным атомами кислорода двух диэтилмалонатных анионов и координированных молекул воды и двумя атомами азота от двух молекул 4,4'-азобиспиридина. В данной структуре диэтилмалонатные анионы показывают уникальную *транс*-бисмонодентатную координацию μ -кО:кО'. В отличие от других соединений марганца(II) с анионами замещенных малоновых кислот и 4,4'-азобиспиридином, в соединении **86.1**, при исследовании магнитной восприимчивости, максимум не наблюдается до 2.0 К, что свидетельствует о более слабом магнитном взаимодействии и может быть связано с необычным и более протяженным расположением атомов марганца(II) во фрагменте Mn–OCCCO–Mn. С аналогичной структурой получено соединение $\{[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{Mal})(\text{bpp})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**87.1**) [107].

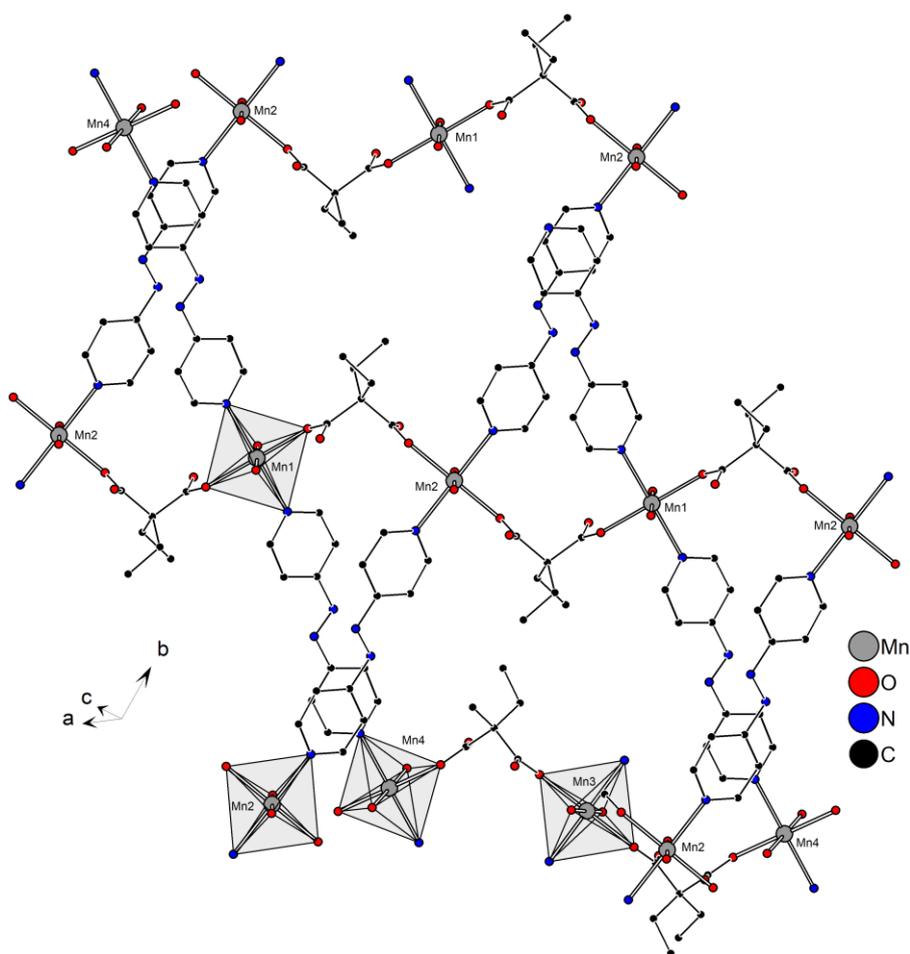


Рисунок 46.1 – Структура $[\text{Mn}_2(\text{Et}_2\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{azpy})_2]_n$ (**86.1**) (атомы водорода не показаны).

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	M–O (H ₂ O), Å	(шестичленный хелатный угол O–M–O), °	Ссылка
86.1	azpy	2.148(3)- 2.197(3)	2.297(4)- 2.314(4)	2.150(4)-2.183(3)	–	[109]
87.1	bpp	1.9541(17)- 1.9592(18)	2.003(2)- 2.022(2)	2.2364(19)	–	[107]

Таблица 13.1 – Некоторые длины связей в соединениях **86.1-87.1**.

Координационные полимеры, обладающие фотохромными свойствами, могут быть синтезированы с N-донорным лигандом 4,4'-азабиридином поскольку, соединения с данным лигандом могут подвергаться быстрой *цис-транс*-изомеризации в условиях облучения или нагревания с определенной длиной волны, что приводит к изменению их физических свойств (рис. 47.1).

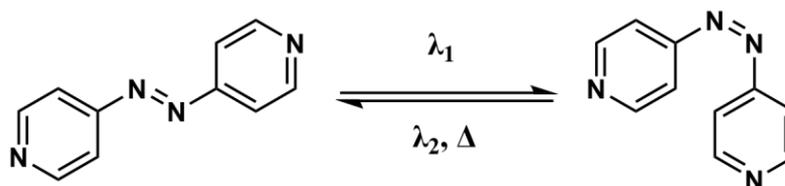


Рисунок 47.1 – *Цис-транс*-изомерия в лиганде 4,4'-азабипирине.

I. 9. Координационные соединения металлов 3d-ряда на основе малонатов и протяженных лигандов

По сравнению с координационными полимерами на основе жестких стержневых лигандов пиразина, 4,4'-бипиридина или 1,2-бис(4-пиридил)этилена, структуры на основе протяженных, лабильных лигандов, например, бис(3-пиридилметил)пиперазина (3-bpmp) встречаются значительно реже. В 2008 году был синтезирован методом медленной диффузии растворов воды и этанола координационный полимер меди(II) с анионами диметилмалоновой кислоты (Me₂mal) $\{[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{mal})(\text{ClO}_4)(3\text{-bpmp})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**88.1**). Полимер имеет цепочечную архитектуру, в которой лиганды 3-bpmp связывают атомы Cu(II) в синусоидальные катионные координационные полимерные цепи, в которых расстояние Cu···Cu связанных через молекулу 3-bpmp составляет 15.441 Å (рис. 48.1). Диметилмалонатный анион координирован хелатно на атом Cu(II) без проявления мостиковой функции. Апикальное положение квадратной пирамиды в окружении Cu(II) заполнено атомом кислорода координированного перхлорат-аниона.

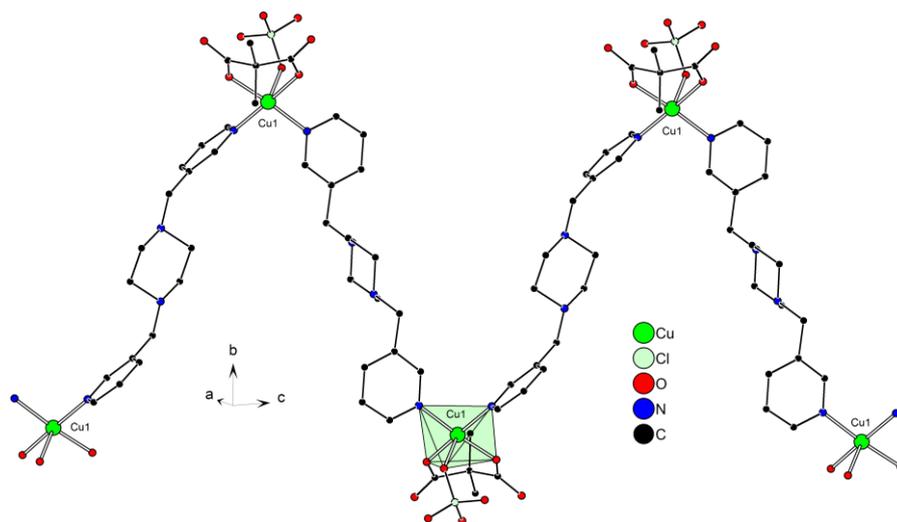


Рисунок 48.1 – Фрагмент цепи в соединении $\{[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{Mal})(\text{ClO}_4)(3\text{-bpmp})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**88.1**) (атомы водорода не показаны).

В тоже время более изучена химия координационных полимеров, на основе протяженных бис(пиридил)триазолов и их производных, которые являются более структурно жесткими лигандами, что является, более предпочтительным для синтеза координационных полимеров с адсорбционными свойствами. Кроме того, данные лиганды могут быть рассмотрены как модифицированный 4,4'-бипиридин со спейсером между двумя пиридилными группами, что не только может привести к значительным структурным эффектам, но и позволить модифицировать поверхность каркасной структуры путем внедрения в спейсер активных центров, способных к взаимодействию с гостевыми молекулами [112]. В 2010 году китайской группой ученых был получен первый пример соединения меди(II) с малоновой кислотой и 2,5-бис(4-пиридил)-1,3,4-тиадиазолом (bpt) в качестве мостиковых лигандов. Слоистый полимер $[\text{Cu}(\text{bpt})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**89.1**) синтезировали гидротермальным методом, в образовавшейся структуре молекулы N-донорного лиганда попарно связывают атомы меди(II) вдоль одного направления, в то время, как малонат-анионы с $\mu_2\text{-}\kappa^3\text{-O,O':O''}$ координацией связывают атомы меди(II) вдоль другой кристаллографической оси, тем самым образуя слоистую архитектуру (рис. 49.1) [113].

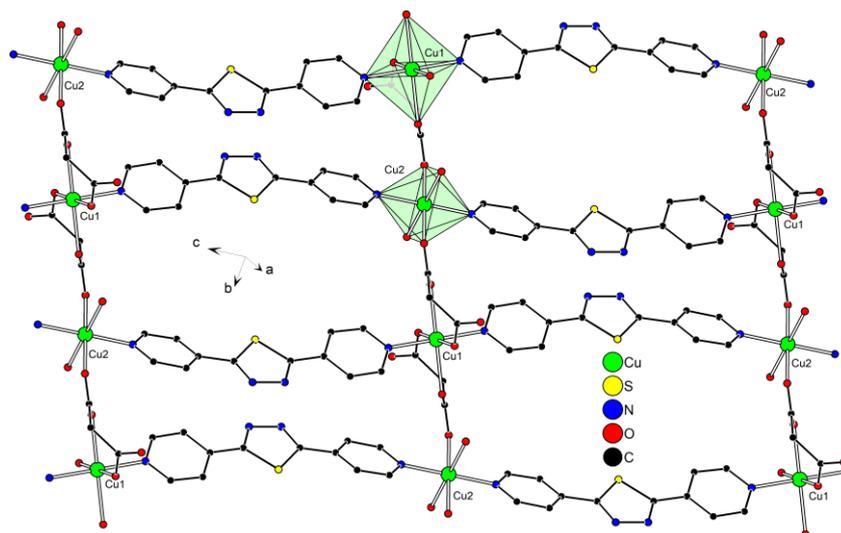


Рисунок 49.1 – Фрагмент слоистой структуры $[\text{Cu}(\text{bpt})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**89.1**)
(атомы водорода не показаны).

В тоже время при использовании похожего мостикового N-донорного лиганда – 1*H*-3,5-бис(4-пиридил)-1,2,4-триазола (bpt2), в 2012 году гидротермальным методом был получен координационный каркасный полимер $\{[\text{Co}(\text{mal})(\text{bpt}2)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**90.1**) [114]. Каркасная архитектура с таким протяженным жестким лигандом была аналогична известным каркасным соединениям с пирaziном, 4,4'-биприридином, 1,2-бис(4-пиридил)этиленом и описывается как (3,4)-связанная трёхмерная сеть с топологией $(6^3)(6^3 \cdot 8^3)$. Величина χ_{MT} при 300 К составляет $3.45 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, и она постепенно уменьшается до $1.51 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К, что указывает на антиферромагнитные обменные взаимодействия. В то же время, кривая χ_{M} увеличивается с $0.011 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ при комнатной температуре до $0.756 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К, без характерного максимума, что подтверждает наличие слабых антиферромагнитных взаимодействий.

Использование менее линейного изомера 1*H*-3,5-бис(4-пиридил)-1,2,4-триазола с аминозаметителем – 4-амино-3,5-бис(3-пиридил)-1,2,4-триазола (3-bpt) при синтезе методом медленного испарения растворителя серии координационных полимеров привело к получению цепочечных структур. Так, соединения $\{[\text{M}^{\text{II}}(\text{mal})(3\text{-bpt})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3\}_n$ (где $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$ (**91.1**), Ni (**92.1**), Zn (**93.1**)) изоструктурные, в которых происходит связывание металлоцентров за счет N-донорного лиганда, в то время как малонатные анионы координируются на атом металла хелатно (рис. 50.1) [115]. Стоит отметить, что в структуре есть два кристаллографически независимых атома соответствующего металла. У каждого атома металла октаэдрическое окружение $[\text{M}^{\text{II}}\text{N}_2\text{O}_4]$, но в случае Co^{II} четыре атома кислорода принадлежат двум малонат-

анионам, в то время как во втором случае, все атомы кислорода от координированных молекул воды.

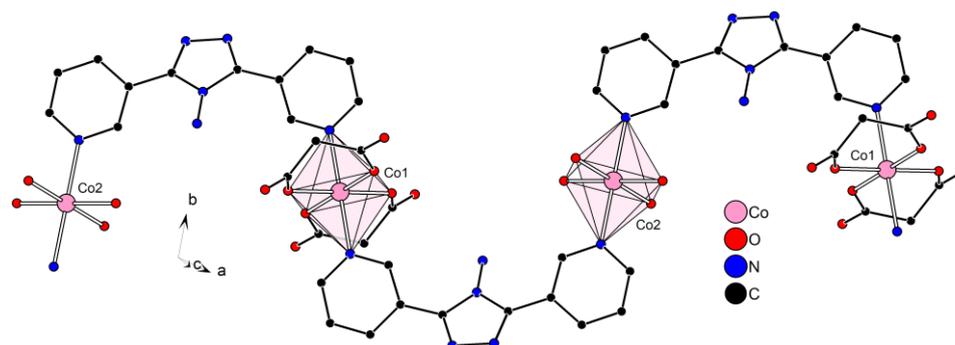


Рисунок 50.1 – Фрагмент цепочки соединения $\{[\text{Co}(\text{mal})(3\text{-bpt})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_3\}_n$ (**91.1**) (атомы водорода не показаны).

Однако, только при использовании хлорида меди(II) в качестве исходной соли при аналогичной методике образуется слоистый координационный полимер $\{[\text{Cu}(\text{mal})(3\text{-bpt})](\text{H}_2\text{O})_3\}_n$ (**94.1**) [115]. Стоит отметить, что малонат-анионы здесь также не проявляют мостиковую координацию, а 4-амино-3,5-бис(3-пиридил)-1,2,4-триазол является трисмонодентатным лигандом, что позволяет связать по три атома металлоцентра с образованием слоя (рис. 51.1).

Таким образом, с использованием дипиридилного строительного блока 3-bpt и малоновой кислоты, были получена серия координационных полимеров 3d-металлов. Благодаря различным конформационным и мостиковым особенностям 3-bpt возможны разные типы координации и образование 2D и 1D координационных полимеров.

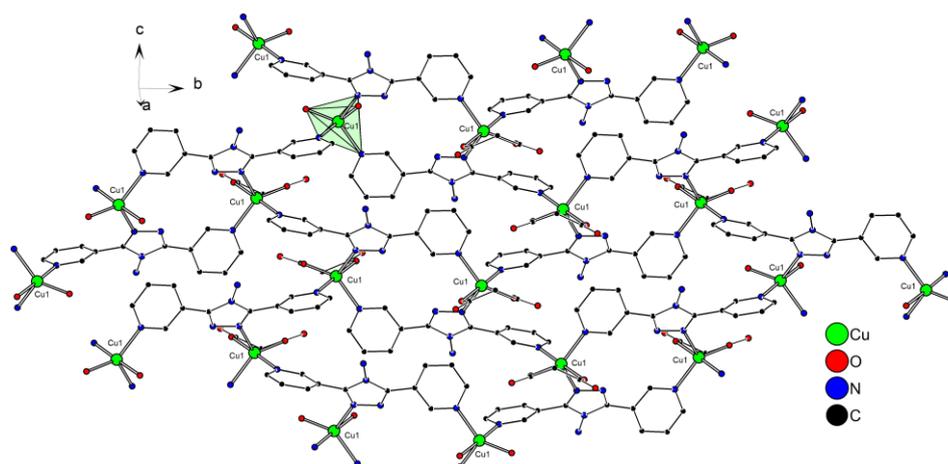


Рисунок 51.1 – Фрагмент соединения $\{[\text{Cu}(\text{mal})(3\text{-bpt})](\text{H}_2\text{O})_3\}_n$ (**94.1**) (атомы водорода не показаны).

В 2019 году группой китайских ученых было получено два новых слоистых координационных полимера кобальта(II) с анионами малоновой и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты $[\text{Co}(\text{mal})(\text{bpt})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**95.1**) и $[\text{Co}(\text{cbdc})(\text{bpt})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**96.1**), в которых наблюдалось связывание атомов кобальта(II) в цепи с помощью соответствующих анионов, циклобутановые заместители у малоновой кислоты не оказывали влияния на структуру, а затем фрагменты $\{\text{Co}(\text{an})(\text{H}_2\text{O})\}$ (где $\text{an} = \text{mal}^{2-}$ или cbdc^{2-}), связывались bpt вдоль второй кристаллографической оси с образованием слоя (рис. 52.1) [116].

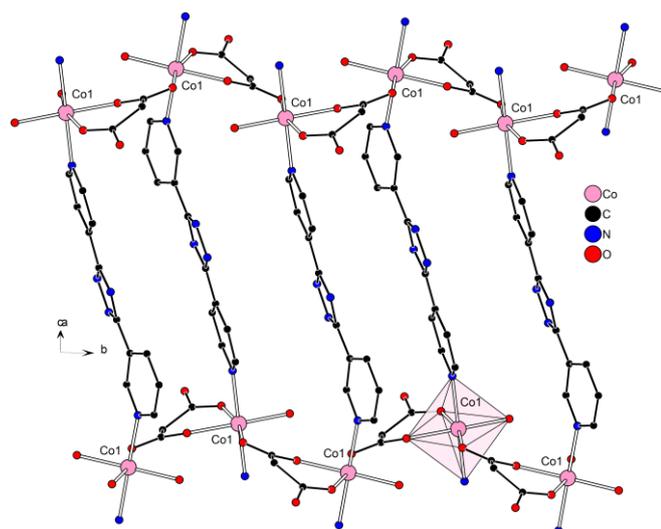


Рисунок 52.1 – Фрагмент соединения $[\text{Co}(\text{mal})(\text{bpt})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**95.1**)
(атомы водорода не показаны).

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	M–O (H ₂ O), Å	(шестичленный хелатный угол O–M–O), °	Ссылка
88.1	3-bpmp	1.9283(18)- 1.9394(17)	2.005(2)- 2.010(2)	–	91.49(7)	[111]
89.1	bpt	1.979(2)- 2.273(2)	2.032(3)- 2.045(3)	2.501(3)	88.52(9)- 91.48(9)	[113]
90.1	bpt2	2.067(2)- 2.111(2)	2.182(3)	2.150(2)	85.66(10)	[114]
91.1	3-bpt	2.0596(15)- 2.0859(14)	2.1629(17)- 2.1748(17)	2.0534(15)- 2.1339(16)	89.67(6)- 90.33(6)	[115]
92.1	3-bpt	2.041(2)-	2.098(3)-	2.041(2)-	89.30(9)-	[115]

		2.053(2)	2.119(3)	2.095(2)	90.70(9)	
93.1	3-bpt	2.0427(15)- 2.0739(15)	2.2107(19)- 2.1460(17)	2.0979(15)- 2.1505(15)	89.73(6)- 90.27(6)	[115]
94.1	3-bpt	1.929(2)- 1.954(2)	2.020(2)- 2.209(2)	–	91.41(9)	[115]
95.1	bpt	2.025(2)- 2.1004(19)	2.179(2)- 2.204(3)	2.054(2)	85.14(8)	[116]
96.1	bpt	2.034(3)- 2.092(3)	2.161(4)- 2.195(4)	2.075(3)	84.63(13)	[116]

Таблица 14.1 – Некоторые длины связей в соединениях **86.1-87.1**.

В 2010 году группой индийских ученых было получено два цепочечных координационных полимера с анионами малоновой кислоты и N,N'-бис(3-пиридил)изофталамидом и N,N'-бис(3-пиридил)терефталамидом: $[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**97.1**) и $[\text{Co}(\text{L}_2)(\text{mal}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**98.1**), соответственно [117]. В обоих случаях использовали метод медленной диффузии растворов, причём для синтеза **97.1** использовали систему «вода-этанол», в то время как для синтеза **98.1** «ДМФА-вода».

$[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**97.1**) содержит атомы меди(II) в квадратно-пирамидальном окружении, построенном из трех атомов кислорода малонат-аниона и координированной молекулы воды и двух атомов азота двух молекул N-донорного лиганда. Связывание в цепочечную структуру происходит за счёт N-донорного лиганда, в то время как малонат-анионы не участвуют в связывании металлоцентров, будучи хелатно координированными на один атом металла (рис. 53.1).

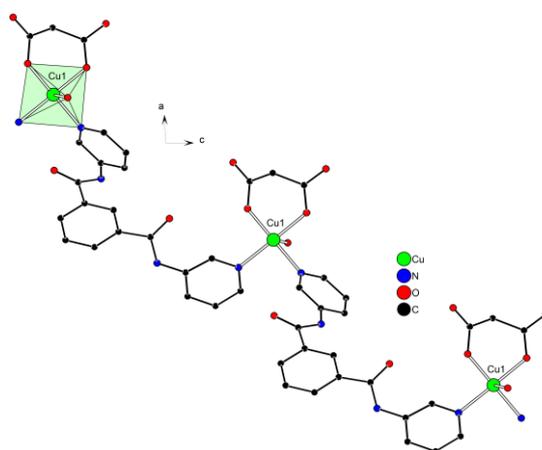


Рисунок 53.1 – Фрагмент $[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**97.1**) (атомы водорода не показаны).

$\{[\text{Co}(\text{L}_2)(\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**98.1**) обладает цепочечной структурой, в которой связывание реализуется также за счёт N-донорного лиганда, в то время, как малонат-анионы хелатно связываются только с одним атомом металла. Здесь кобальт(II) находится в октаэдрическом окружении, координируя по два аниона малоновой кислоты и достраивая координационную сферу двумя атомами азота двух молекул N-донорных лигандов (рис. 54.1).

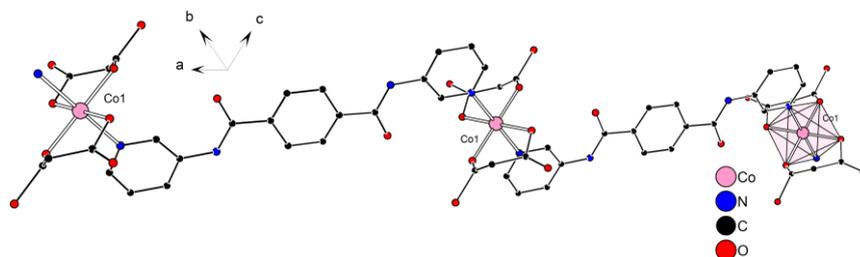


Рисунок 54.1 – Фрагмент $\{[\text{Co}(\text{L}_2)(\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**98.1**) (атомы водорода не показаны).

В 2014 году исследователи Б. Стоун и Р. ЛаДука методом медленной диффузии растворов синтезировали полимерное соединение $\{[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{bpfp})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**99.1**) с бис(4-пиридилформил)пиперазином (bpfp), построенное на основе биядерных фрагментов со строением напоминающим соединения с диаминодифенилметаном и оксидианилином (**46.1**, рис. 55.1) [118]. По данным термогравиметрических исследований, комплекс начинает разрушаться при 165°C.

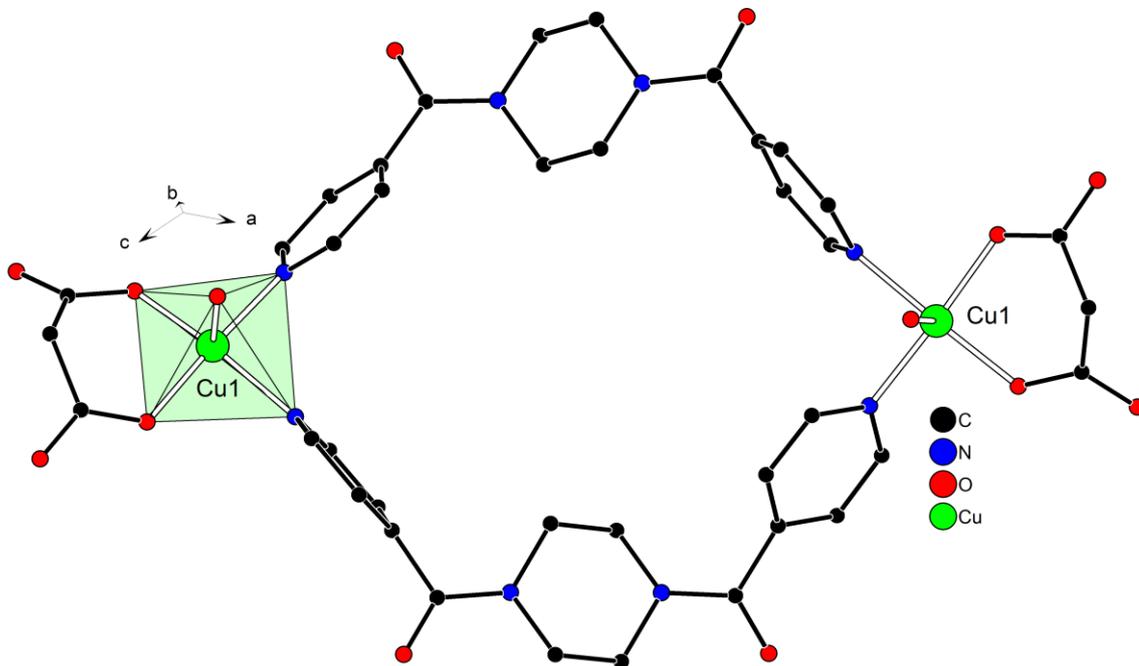


Рисунок 55.1 – Соединение $\{[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{bpfp})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**99.1**) (атомы водорода не показаны).

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	M–O (H ₂ O), Å	(шестичленны й хелатный угол O–M–O), °	Ссылка
97.1	N,N'-бис(3- пиридил)изофталамид	1.912(2)- 1.950(3)	2.017(3)- 2.018(3)	–	92.69(11)	[117]
98.1	N,N'-бис(3- пиридил)терефталамид	2.015(16)- 2.067(15)	2.187(11)	–	88.5(6)-91.5(6)	[117]
99.1	bpfr	1.9207(19)- 1.9530(18)	2.005(2)- 2.018(2)	2.316(2)	93.75(8)	[118]

Таблица 15.1 – Некоторые длины связей в соединениях **97.1-99.1**.

В качестве мостикового дитопного N-донорного лиганда могут использоваться и производные изоникотинамида (рис. 56.1). Так, в 2016 году группой американских ученых под руководством Р. ЛаДука (LaDusa) была получена серия координационных полимеров на основе меди(II) и различных замещённых аналогов малоновой кислоты. Серия синтезов показала, что размерность и топология, получаемых продуктов в данной системе, зависит как от стерического объёма заместителей у малонатного лиганда, так и от расположения донорных атомов азота внутри дипиридиламидного солиганда.



Рисунок 56.1 – Производные изоникотинамида.

Все соединения получали в виде кристаллических продуктов методом медленной диффузии спиртовых растворов соответствующего дипиридиламидного изомера в водные растворы соответствующего малоната меди(II). При использовании малоновой кислоты с лигандом 3-pina образовывался цепочечный координационный полимер: $[\text{Cu}(\text{mal})(3\text{-pina})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**100.1**), в котором связывание в полимерную цепь происходит за счёт 3-пиридиламида, связывающего по два соседних атома меди(II), в то время как малонат-анион выполняет функцию терминального лиганда, связываясь с атомом металлоцентра в шестичленных хелатный цикл (рис. 57.1) [119].

При использовании диметилмалоната меди(II) с 4-пиридиламидом образуется координационный полимер слоистой структуры $\{[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{Mal})_2(4\text{-pna})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**102.1**) с (4,4)-сетью (рис. 59.1) [119]. В отличие от слоистого полимера с малоновой кислотой, здесь присутствуют два типа кристаллографически независимых атома меди(II), которые бисмонодентатные диметилмалонат-анионы соединяют, образуя зигзагообразные цепи $\{\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{Mal})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}$, ориентированные параллельно с расстоянием $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ 6.698 Å. Цепи соединены 4-пиридиламидом в сетчатые слои $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{Mal})_2(4\text{-pna})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. Расстояние $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ через N-донорные лиганды составляет 11.127 Å. В структуре наблюдаются нековалентные π - π -взаимодействия между молекулами 4-пиридиламида (расстояние между центроидами составляет 3.708 Å).

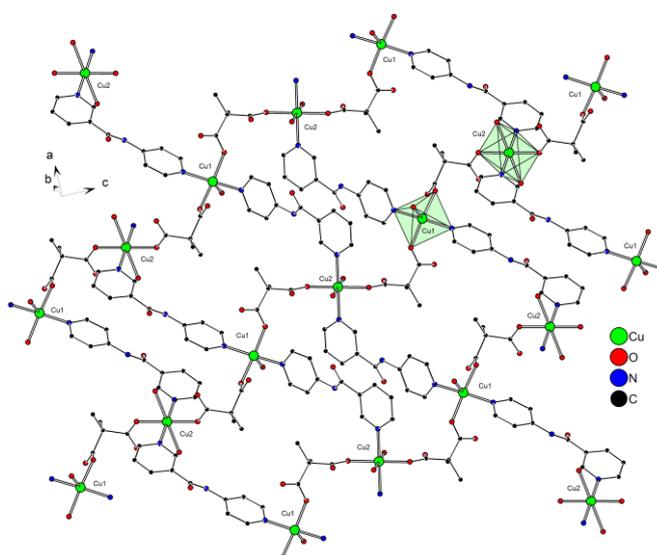


Рисунок 59.1 – Фрагмент цепи полимера $\{[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{Mal})_2(4\text{-pna})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**102.1**) (атомы водорода не показаны).

Замена 4-pna на 3-pna дает каркасный полимер $\{[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{Mal})_2(3\text{-pna})_2] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**103.1**), который обладает тройной взаимопроникающей алмазоподобной сетью с большими заполненными водой каналами (рис. 60.1) [119]. В данной структуре четыре диметилмалонат-аниона, проявляющие способ связывания $\mu_2\text{-}\kappa^3\text{-O,O''':O''''}$, образуют тетраядерные фрагменты $\{\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{Mal})_4\}$, в которых атомы меди(II) соединены карбоксилатными группами *anti-syn* мостиками между позициями в основании квадратно-пирамидальном окружении атомов меди(II). Расстояния $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ через дималонатные мостики 4.872 и 4.887 Å, таким образом тетраядерный фрагмент приближается к ромбу в геометрии. Тетраядерные фрагменты соединены в ленты парами 3-pna в одном направлении, где расстояния составляют $\text{Cu1} \cdots \text{Cu2}$ 12.135 Å, которые затем связаны в трехмерную координационную полимерную сеть с общей

стехиометрией $[\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{Mal})_4(3\text{-pina})_4]_n$. Расстояния $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ через лиганды 3-pina в другом направлении составляют 12.149 Å.

В результате магнетохимических исследований, для соединения установлено наличие слабых ферромагнитных взаимодействий внутри тетрадерных фрагментов меди(II). При 300 К значение χ_{MT} составило $0.772 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$. При охлаждении значение χ_{MT} увеличивалось, достигая $0.83 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 150 К и $0.93 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 50 К. Ниже этой температуры χ_{MT} возрастает до $1.54 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К.

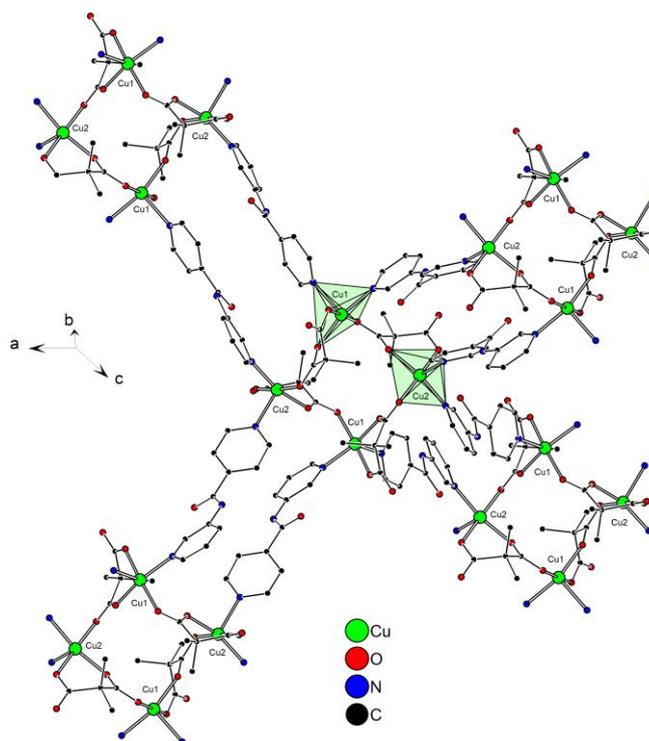


Рисунок 60.1 – Фрагмент цепи полимера $\{[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{Mal})_2(3\text{-pina})_2] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**103.1**) (атомы водорода не показаны).

Замена 3-pina на 4-pina в идентичных условиях синтеза приводит к образованию каркасного полимера $[\text{Cu}_2(\text{HMe}_2\text{Mal})_2(\text{Me}_2\text{Mal})(4\text{-pina})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**104.1**), в котором атомы меди(II) связаны бисмонодентатными лигандами диметилмалоновой кислоты в зигзагообразные полимерные цепи $[\text{Cu}(\text{Hdmmal})]_n^+$, ориентированные вдоль оси кристалла *c*, с расстоянием $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 8.003 Å [119]. В свою очередь, цепи соединены в ленты (рис. 61.1) бисмонодентатными диметилмалоновыми лигандами. Эти лиганды связывают атомы металлоцентров на расстоянии $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ равном 7.122 Å, и в результате каждый атом меди(II) представляет собой 3-связный узел в ленточном мотиве. Каждый такой ленточный мотив соединяется с четырьмя другими с помощью дитопных 4-pina, что приводит к трехмерной полимерной сетке $[\text{Cu}_2(\text{HMe}_2\text{Mal})_2(\text{Me}_2\text{Mal})(4\text{-pin})_2]_n$ (рис. 62.1). Расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ через 4-

пиридилизоникотинамиды составляет 13.317 Å. Включение 4-pina лигандов приводит к тому, что каждый атом меди(II) выступает в качестве 5-связного узла.

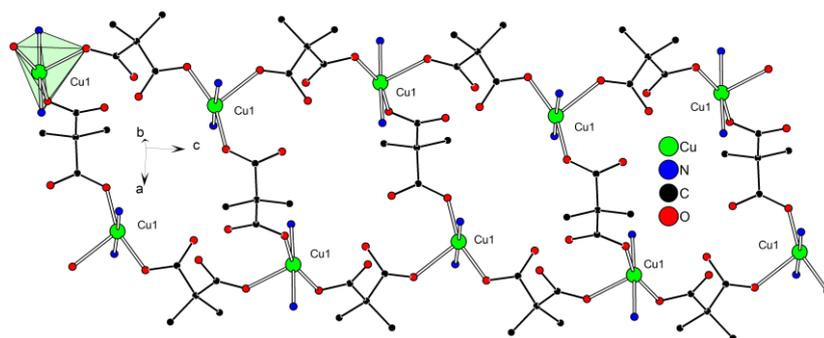


Рисунок 61.1 – Фрагмент цепи в полимере $[\text{Cu}_2(\text{HMe}_2\text{Mal})_2(\text{Me}_2\text{Mal})(4\text{-pina})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**104.1**) (атомы водорода не показаны).

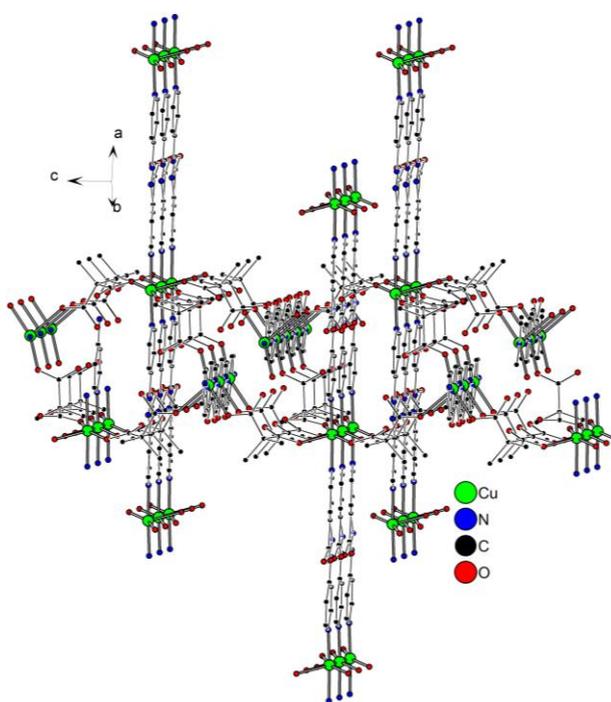


Рисунок 62.1 – Фрагмент каркаса $[\text{Cu}_2(\text{HMe}_2\text{Mal})_2(\text{Me}_2\text{Mal})(4\text{-pina})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**104.1**) (атомы водорода не показаны).

Использование этилмалоната меди(II) в реакции с 4-пиридилизоникотинамидом приводит к образованию цепочечной структуры $\{[\text{Cu}(\text{Etmal})(4\text{-pina})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**105.1**) [119], в которой сохраняется мотив строения, продемонстрированный в соединении с малоновой кислотой и 3-пиридилизоникотинамидом в **100.1**. В соединении **105.1** также этилмалонат-дианионы служат терминальными 1,3-хелатирующими лигандами и связывание происходит вдоль одной кристаллографической оси (расстояние между $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ через 4-pina составляет 10.880 Å) (рис. 63.1). Фрагмент амида N–H в лигандах 4-pina в одной цепи участвует в водородных связях с тримерами молекулы воды, которые, в свою очередь, связаны

водородными связями с некоординированными атомами кислорода дикарбоксилата в соседней цепи. Молекулы воды занимают доступные для растворителя полости, составляющие в общей сложности 12% от объема элементарной ячейки.

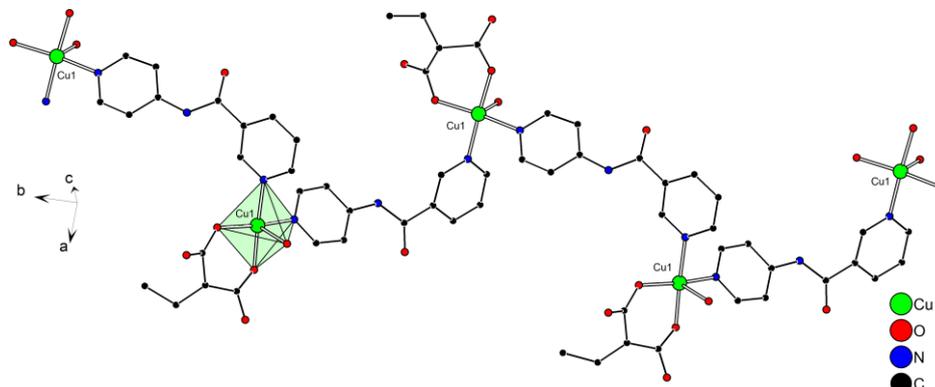


Рисунок 63.1 – Фрагмент цепи полимера $\{[\text{Cu}(\text{Etmal})(4\text{-pina})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**105.1**) (атомы водорода не показаны).

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	M–O (H ₂ O), Å	(шестичленный хелатный угол O–M–O), °	Ссылка
100.1	3-pina	1.933(4)- 1.944(3)	2.016(4)- 2.027(5)	2.269(4)	91.99(16)	[119]
101.1	4-pina	1.940(2)- 1.941(2)	2.010(3)- 2.044(2)	2.316(2)	93.95(9)	[119]
102.1	4-pina	1.9575(17)- 1.9584(16)	2.0039(19)- 2.0518(19)	2.210(3)- 2.4973(18)	–	[119]
103.1	3-pina	1.955(3)- 1.980(2)	2.017(3)- 2.235(3)	–	89.69(10)- 89.70(10)	[119]
104.1	4-pina	1.933(3)- 2.326(3)	2.017(3)- 2.022(3)	–	–	[119]
105.1	4-pina	1.939(2)- 1.952(2)	2.005(3)- 2.009(3)	2.280(3)	93.53(10)	[119]

Таблица 16.1 – Некоторые длины связей в соединениях **100.1-105.1**.

Синтез гидротермальным методом приводит к получению цепочечного координационного полимера $\{[\text{Cu}(\text{L}_3)(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**106.1**) с N,N'-бис(4-метилпиридин-4-ил)-1,4-нафталендиамидом (L₃), обладающего электрохимическими свойствами, вследствие чего из-за водостойкости, низкой растворимости, и хорошей фазовой чистоты был изготовлен

угольный пастовый электрод на основе данного соединения для исследования электрохимических свойств [120].

В 2019 году группа исследователей под руководством Р. ДаЛука (LaDuca) получила четыре диметилмалонатных соединения на основе меди(II), которые содержат в составе длинноцепочечные дипиридилные солиганды. Соединения $\{[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{Mal})_2(\text{edin})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**107.1**) и $\{[\text{Cu}_2(\text{dmmal})_2(\text{bdin})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**108.1**) обладают схожим строением со слоистой архитектурой и построены в виде (6,3)-слоёв, которые построены из замещённых диизониотинамидных N-донорных лигандов, связывающие цепочечные фрагменты- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{dmmal})]_n$ (рис. 64.1) [121].

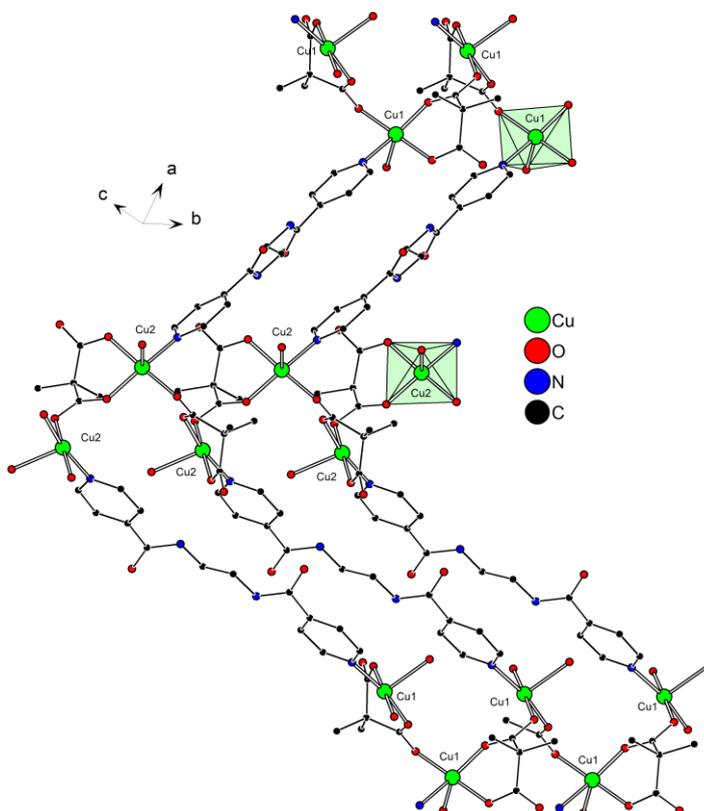


Рисунок 64.1 – Фрагмент соединения $\{[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{Mal})_2(\text{edin})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**107.1**) (атомы водорода не показаны).

Использование бис(4-пиридилметил)пиперазина (4-brmp) приводит к образованию необычной архитектуры в слоистом полимере $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{mal})_2(4\text{-brmp})]_n$ (**109.1**) с топологией (4,4)-сети (рис. 65.1) [121]. В структуре диметилмалонатные лиганды проявляют тетраденатный способ связывания $\mu_4\text{-}\kappa^4\text{-O}:\text{O}':\text{O}'':\text{O}'''$, образуя фрагменты в виде лент $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{Mal})_2]_n$ со встроенными структурами в виде «китайского фонарика» $\{\text{Cu}_2(\text{OCO})_4\}$, где расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ составляет 2.6308(9) Å. Ближайшее расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ между атомами меди соседних фрагментов «фонариков» составляет 6.0865 (14) Å. В апикальной положении в

окружении квадратно-пирамидальной меди(II) находится атом азота от бис(4-пиридилметил)пиперазина, который связывает по две цепи между собой.

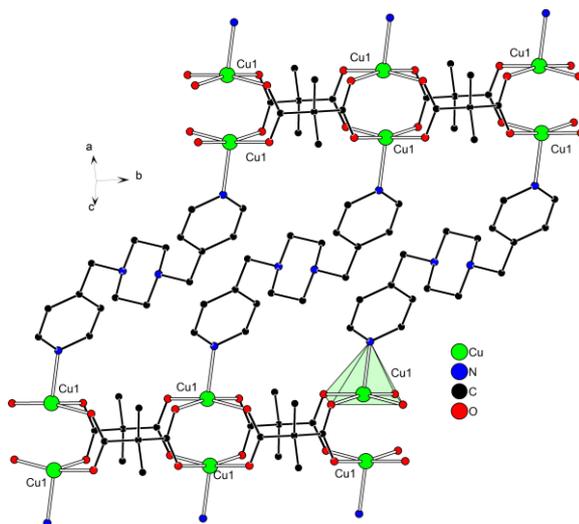


Рисунок 65.1 – Фрагмент соединения $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{Mal})_2(4\text{-bpmp})]_n$ (**109.1**) (атомы водорода не показаны).

При синтезе с бис(4-пиридилформил)пиперазином $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{Mal})_2(\text{bpfp})]_n$ (**110.1**) образуется каркасная структура распространенной трехмерной архитектуры, которая характерна для жестких стержнеобразных лигандов (рис. 27.1) [121].

Все соединения **106.1-108.1**, **110.1**, кроме $[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{Mal})_2(\text{bpmp})]_n$ (**109.1**), обладают ферромагнитными обменными взаимодействиями.

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	M–O (H ₂ O), Å	(шестичленный хелатный угол O–M–O), °	Ссылка
106.1	N,N'-бис(4-метилпиридин-4-ил)-1,4-нафталендиамид	1.926(3)- 1.929(3)	2.012(4)- 2.014(4)	2.307(3)	91.98(14)	[120]
107.1	edin	1.933(3)- 1.961(4)	2.019(5)	2.248(4)- 2.323(4)	90.17(15)- 90.23(15)	[121]
108.1	bdin	1.9268(19)- 1.9599(19)	2.015(2)	2.288(2)	91.17(8)	[121]
109.1	4-bpmp	1.961(2)- 1.976(2)	2.172(3)	–	–	[121]

110.1	bpfp	1.9486(18)- 1.9665(17)	2.255(2)	–	89.52(7)	[121]
-------	------	---------------------------	----------	---	----------	-------

Таблица 17.1 – Некоторые длины связей в соединениях 106.1-110.1.

I. 10. Координационные соединения металлов 3d-ряда на основе малонатов и политопных мостиковых N-донорных лигандов

Координационные полимеры, где N-донорные мостиковые лиганды могли бы проявлять три- или политопную функцию описываются всего несколькими примерами. При анализе данных Кембриджской базы структурных данных (КБСД) было найдено четыре соединения, тогда как развитие области координационных полимеров с политопными N-донорными лигандами, выполняющими мостиковую функцию, может открывать новые возможности в получении соединений с необычной структурой, и как следствие, свойствами. Используя подходящие мостиковые лиганды, способные связывать сразу несколько металлоцентров через ковалентные связи, появляется возможность получать металл-органические координационные соединения, которые применяются в разделении и в качестве магнитных материалов [122-124].

Получение координационных полимеров со спиральными каналами является актуальной задачей, поскольку такие соединения могут быть использованы в асимметричном катализе, хиральной сепарации и генерации второй гармоники (ГВГ). Для получения соединений с такими каналами могут использоваться «треугольные» органические лиганды в качестве узлов или трихелатные металлические комплексы в качестве треугольных строительных блоков [125,126].

Одним из примеров соединений с такими каналами может служить малонатный комплекс цинка(II) с N-донорным мостиковым лигандом ТРА = трис(4-(1H-имидазол-1-ил)фенил)амин $\{[Zn(ТРА)(mal)_{0.5}](NO_3) \cdot 3H_2O\}_n$ (111.1), полученный гидротермальным методом синтеза [127]. Использование лиганда ТРА приводит к получению необычной структуры с топологической подсеткой (10,3)-d и винтовыми каналами (рис. 66.1, 67.1). Кроме того, комплекс обладает люминесцентными свойствами. Атом цинка(II) находится в искаженном тетраэдрическом окружении, сформированном тремя атомами азота трех индивидуальных ТРА лигандов и одного атома кислорода от одной карбоксилатной группы mal^{2-} лиганда. Элементарная ячейка также содержит восемь разупорядоченных молекул воды и один некоординированный нитрат-анион.

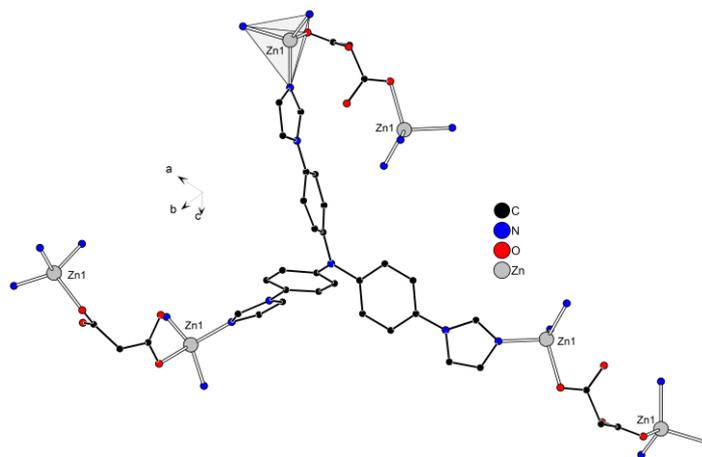


Рисунок 66.1 – Структура соединения $\{[Zn(TIPA)(mal)_{0.5}](NO_3) \cdot 3H_2O\}_n$ (**111.1**)
(атомы водорода не показаны).

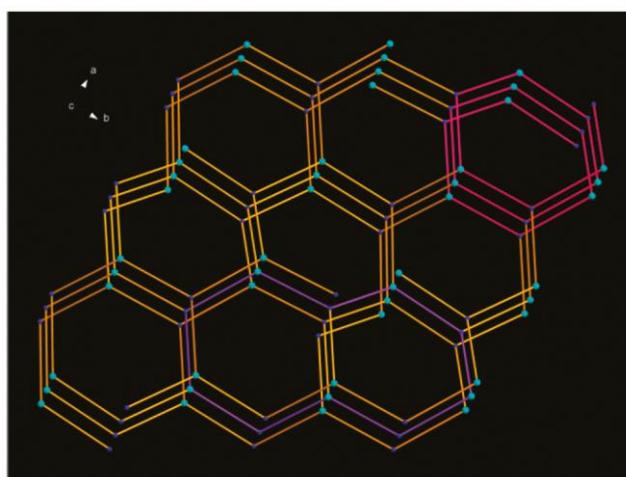


Рисунок 67.1 – Схематическое изображение подсети (10,3)-d вдоль оси c в соединении $\{[Zn(TIPA)(mal)_{0.5}](NO_3) \cdot 3H_2O\}_n$ (**111.1**).

Соединение $\{[Zn_2(titmb)_2(mal)][mal] \cdot 12H_2O\}_n$ (**112.1**) titmb = трис(имидазол-1-илметил)-2,4,6-триметилбензол было получено методом медленной диффузии растворов [128]. В состав комплекса входит два независимых атома цинка Zn1 и Zn2 которые имеют схожее координационное окружение, и каждый атом Zn(II) координирует по три имидазольных атома азота трех разных лигандов titmb (Zn–N 1.970(7)-2.019(8) Å) (рис. 68.1). Оставшаяся одна позиция в окружении металлоцентра занята атомом кислорода малонат-аниона (Zn–O 1.923(4)-1.931(4) Å). Таким образом, координационная геометрия Zn(II) может быть определена как искаженный тетраэдр. Также авторами была предпринята попытка удаления молекул воды из состава соединения **112.1**, что привело к разрушению структуры комплекса и формированию аморфного осадка.

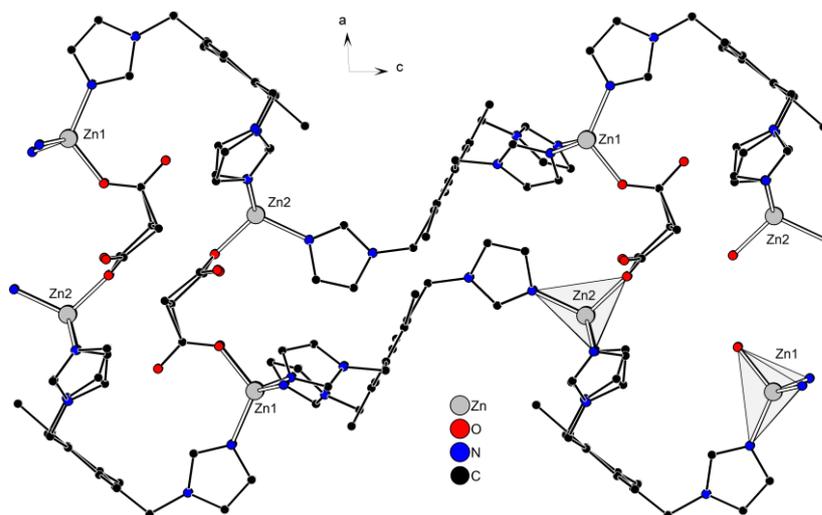


Рисунок 68.1 – Фрагмент соединения $\{[Zn_2(\text{titmb})_2(\text{mal})][\text{mal}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**112.1**) вдоль оси ac (атомы водорода не показаны).

Также для синтеза координационных каркасных полимеров могут быть использованы тритопные лиганды на основе аренов [129,130]. В результате реакций соответствующих солей металлов с молекулами 2,4,6-трис(4-пиридил)-1,3,5-триазина, 1,3,5-трицианобензола и 1,3,5-бензолтрибензоата были получены соединения со специфической структурой и нетривиальными свойствами [131-133]. Было выявлено, что координация данных лигандов к ионам металлов не приводит к изменению конформации тритопных лигандов.

Преимуществом координационных полимеров на основе гибких лигандов является возможность изменения их геометрии при сорбции различных молекул гостей с увеличением пористости каркасов до 40-170%. Однако данный класс соединений склонен разрушаться при нагревании, тогда как использование жестких лигандов позволяет получать термостабильные координационные полимеры [134-136].

С 1,3,5-трис(триазол-1-илметил)-2,4,6-триметилбензолом (L_4) методом медленного испарения растворителя был получен слоистый полимер $[ZnL_4(\text{mal})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**113.1**) [137]. Координационное окружение Zn(II) построено двумя атомами азота двух молекул лигандов (Zn–N 2.020(3) Å и 2.026 Å), двумя атомами кислорода малонат-аниона (Zn–O 2.429(7) Å, 2.059(6) Å) и одно координационное место отведено атому кислорода монодентатно координированного малонат-аниона (Zn–O 1.961(3) Å), таким образом, формируется квадратно-пирамидальное окружение. 1,3,5-трис(триазол-1-илметил)-2,4,6-триметилбензол находится в *транс*-конформации. Из трех триазольных групп только два триазола, находящиеся в *цис*-положении друг к другу, координируются к атому цинка(II). Каждый L_4 действует как

бидентатный лиганд, связывая атомы металла вдоль кристаллографической оси *c*, в то время как малонатные лиганды связывают атомы металлов вдоль *b* (рис. 69.1).

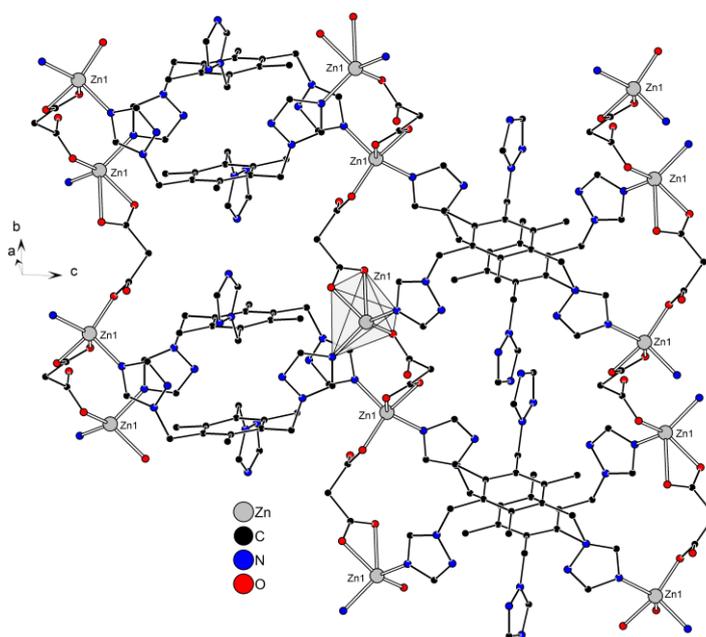


Рисунок 69.1 – Структура $[ZnL_4(mal)] \cdot 3H_2O$ (**113.1**) (атомы водорода не показаны).

№	L (N-донор)	M–O, Å	M–N, Å	Ссылка
111.1	TPA	2.1018(19)	1.993(2)-2.005(2)	[127]
112.1	titmb	1.923(4)-1.931(4)	1.970(7)- 2.019(8)	[128]
113.1	1,3,5-трис(триазол-1-илметил)-2,4,6-триметилбензол	1.962(4)-2.426(8)	2.021(4)-2.027(4)	[137]

Таблица 18.1 – Некоторые длины связей в соединениях **111.1-113.1**.

Таким образом, проведенный анализ литературных данных по координационным полимерам 3d-металлов с анионами малоновых кислот и N-донорным лигандами позволяет сделать ряд важных выводов, которые послужат основой для дальнейшего обсуждения полученных результатов.

Представленные соединения были получены в основном с анионами незамещенной малоновой кислоты, хотя варьирование заместителей при кислоте может позволить получить координационные полимеры различного строения, обладающих отличными от координационных полимеров с незамещенной малоновой кислотой свойствами и другим топологическим типом базовой сетки. Незамещенная малоновая кислота чаще всего выступает

в роли мостикового лиганда, способствуя образованию слоистых или каркасных полимеров, в то время как введение заместителей в состав малонатного аниона (метил-, этил-, фенил- и др.) оказывает существенное влияние на структуру, приводя к изменению размерности, топологии и типа связывания. Замещенные малонаты могут проявлять различные способы координации, включая монодентатный, бидентатный, полидентатный, что обуславливает разнообразие структурных мотивов. Жесткие стержневые N-донорные лиганды, такие как пиразин, 4,4'-бипиридин, 1,2-бис(4-пиридил)этилен, преимущественно формируют каркасные структуры с высокой размерностью. Гибкие лиганды, например, 4,4'-диаминодифенилметан, 4,4'-дипиридиламин, позволяют получать как каркасные, так и слоистые структуры, а также макроциклические комплексы. В тоже время, политопные N-донорные лиганды, которые способны связывать сразу несколько металлоцентров, открывают возможности для создания координационных полимеров с уникальной топологией.

Наиболее изученными физико-химическими свойствами координационных полимеров малонатов 3d-металлов являются магнитные. В зависимости от типа связывания и природы металлоцентра, в соединениях могут наблюдаться как ферромагнитные, так и антиферромагнитные обменные взаимодействия. Координационные полимеры, цинка(II) с некоторыми ароматическими N-донорными лигандами проявляют люминесцентные свойства, что открывает перспективы для их применения в качестве сенсоров и оптоэлектронных материалов.

Проведенный анализ литературных данных демонстрирует большой потенциал подходов ретикулярной химии для направленного синтеза малонатных координационных полимеров 3d-металлов с заданными свойствами. Варьирование заместителей в малоновой кислоте и использование различных N-донорных лигандов позволяет создавать изоретикулярные ряды соединений, в которых можно тонко настраивать структурные параметры, размер пор, магнитные и люминесцентные свойства. Дальнейшие исследования в этой области должны быть направлены на расширение библиотеки лигандов, детальное изучение магнитных свойств координационных полимеров на основе парамагнитных ионов 3d металлов с замещенными малоновыми кислотами.

Широкий спектр известных соединений данного класса может быть использован для предсказания структуры получаемых соединений, что актуально для таких систем, где необходимо соблюдать структурные параметры. Например, в качестве N-донорных лигандов находит свое применение 1,2-бис(4-пиридил)этилен, который является фотоактивным лигандом и может вступать в реакцию [2+2]-фотоциклизации при соблюдении ряда условий. Однако,

фотохимические свойства образуемых соединений с 1,2-бис(4-пиридил)этиленом исследованы незначительно, что может иметь перспективу для получения новых активных материалов.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

II.1. Физико-химические исследования

Рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов соединений выполнен на дифрактометрах Bruker Apex II или Bruker D8 Venture (CCD-детектор, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Рентгеноструктурные исследования проведены к.х.н. Вологжаниной А.В. в ИНЭОС РАН; д.х.н., проф. РАН Кискиным М.А. и к.х.н. Шмелевым М.А. в ЦКП ИОНХ РАН. Рентгеноструктурное исследование **40.2** выполнено на станции Белок синхротрона "КИСИ-Курчатов" НИЦ "Курчатовский институт" (CCD детектор Rayonix SX165, $\lambda = 0.9699 \text{ \AA}$).

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advance при комнатной температуре с детектором LynxEye и Ge(111) монохроматором, $\lambda(\text{CuK}\alpha 1) = 1.54060 \text{ \AA}$, сканировали $\theta/2\theta$ от 4° до 60° . Обработка экспериментальных дифрактограмм была проведена методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Bruker TOPAS5. Рентгенофазовые исследования образцов были выполнены в ЦКП ИНЭОС РАН и к.х.н. Шмелевым М.А. в ЦКП ИОНХ РАН.

Эксперименты по изучению фотохимических свойств соединений **3.2**, **5.2**, **13.2**, **15.2** и **37.2** проведены к.х.н. Вологжаниной А.В. в ИНЭОС РАН. Использовалась ксеноновая лампа Hamamatsu Lightningcure LC8 ($\lambda = 365 \text{ нм}$; 200 W источник использовали на 40 % от полной интенсивности).

^1H ЯМР спектр был записан на 300 МГц Bruker FT-NMR спектрометре (соединения **3.2**, **5.2** и **13.2**) и 400 MHz Varian INOVA 400 FT-NMR спектрометре (соединение **15.2**) с TMS в качестве эталона в ЦКП ИНЭОС РАН.

ИК спектры соединений регистрировали в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре «Perkin Elmer Spectrum 65», оснащённом приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). **Элементный анализ** выполнен на автоматическом C,H,N,S-анализаторе «EuroEA-3000» (EuroVektor) в ЦКП ИОНХ РАН.

Измерение **магнитной восприимчивости** соединений в статическом режиме было проведено с.н.с., к.х.н. Ефимовым Н.Н. и м.н.с. Бабешкиным К.А. с использованием прибора «Quantum Design PPMS-9» в температурном диапазоне 2–300К.

II.2. Реагенты и растворители

Все операции, связанные с синтезом новых координационных соединений, были выполнены на воздухе с использованием коммерчески доступных растворителей (этанол (96%);

ацетонитрил (99%, «Химмед»); дистиллированная вода) и реактивов: $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (99%, «Sigma-Aldrich», Германия); $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98%, «Sigma-Aldrich», Германия); $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (хч, «Химмед»); $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (99%, «Roth», Германия); $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч, «Химмед»); $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (ч, «Реахим»); $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (ч, «Реахим»); $Cu(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (99%, «Ланхит»); $CuSO_4 \cdot 6H_2O$ (хч, «Химмед»); KOH (хч, «Химмед»); NaOH (хч, «Химмед»); $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (98%, «Sigma-Aldrich», Германия); малоновая кислота (H_2Mal , 99%, «Fluka», Швейцария); диметилмалоновая кислота (H_2Me_2mal , 98%, «Sigma-Aldrich», Германия); диэтилмалоновая кислота (H_2Et_2mal , 98%, «Sigma-Aldrich», Германия); аллилмалоновая кислота (H_2Amal , 98%, «Sigma-Aldrich», Германия); бутилмалоновая кислота ($H_2Butmal$, 99%, «Sigma-Aldrich», Германия); циклопропан-1,1-дикарбоновая кислота (H_2cpdc , 97%, «ABCR», Германия); циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота (H_2cbdc , 99%, «Sigma-Aldrich», Германия); бензилмалоновая кислота (H_2Bzmal , 99%, «Sigma-Aldrich», Германия); пиразин (pz, 99%, «Sigma-Aldrich», Германия); 4,4'-бипиридин (4,4'-bipy, 98%, «Alfa Aesar», Германия); 1,2-бис(4-пиридил)этан (bpa, 99%, «Sigma-Aldrich», Германия); 1,2-бис(4-пиридил)этилен (bre, 97%, «Sigma-Aldrich», Германия).

Для синтеза соединений **38.2** и **39.2** в качестве исходного было использовано соединение $[Cu(H_2O)_2(cpdc)_2][Mn(H_2O)_6]$, полученное ранее по следующей методике: 0.151 г (0.80 ммоль) $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ и 0.104 г (0.80 ммоль) H_2cpdc растворяли в 40 мл воды. К полученному раствору добавляли 0.100 г (0.40 ммоль) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 0.097 г (0.40 ммоль) $MnSO_4 \cdot 5H_2O$. Полученный раствор перемешивали в течение 60 минут, в результате наблюдали выпадение осадка. Далее реакцию смесь фильтровали, полученный раствор голубого цвета оставляли испаряться на воздухе. Через две недели образовывались кристаллы $[Cu(H_2O)_2(cpdc)_2][Mn(H_2O)_6]$, пригодные для PCA (выход: 0.189 г (81% в пересчёте на $CuSO_4 \cdot 6H_2O$)). ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 3222 ср. шир, 3146 ср. шир, 3038 ср, 1657 с. шир, 1535 с, 1428 с, 1408 с, 1387 с, 1240 ср, 1210 ср, 1188 ср, 1075 сл, 1039 сл, 974 сл, 936 ср, 879 ср, 790 ср, 728 с. шир, 671 с. шир, 659 с. шир, 591 с, 551 с, 511 с, 490 ср, 478 ср, 415 ср.

II.3. Синтез новых гомометаллических координационных соединений

$[Zn_2(H_2O-kO)_2(\mu-4,4'-bipy-N,N')(\mu_3-Me_2mal-k^2O,O')_2]_n$ (1.2)

В 4 мл дистиллированной воды растворяли навески $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.033 г, 0.15 ммоль) и диметилмалоновой кислоты (0.020 г, 0.15 ммоль), полученный бесцветный раствор помещали на дно пробирки. Затем аккуратно наслаивали 6 мл дистиллированной воды. Наверх помещали 4 мл раствора 4,4'-бипиридина в ацетонитриле (0.047 г, 0.30 ммоль). Пробирку оставляли на

воздухе при комнатной температуре. Бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через неделю. Кристаллы отфильтровывали через двойной фильтр «Синяя лента», промывали холодным ацетонитрилом, затем высушивали на воздухе при комнатной температуре. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3183 ср, 2995 ср, 2944 ср, 2225 сл, 1606 с, 1562 с, 1535 с, 1491 ср, 1469 ср, 1431 с, 1410 ср, 1330 с, 1218 ср, 1204 ср, 1181 ср, 1158 ср, 1079 ср, 1049 ср, 1011 ср, 969 ср, 945 ср, 872 ср, 838 ср, 813 с, 801 ср, 751 с, 733 ср, 688 с, 678 с, 630 с, 594 с, 516 ср, 498 с, 461 ср, 442 ср. Найдено, %: С, 41.19; Н, 4.15; N, 4.80. Для $\text{Zn}_2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}$, вычислено, %: С, 41.07; Н, 4.30; N, 4.93. Выход составил 0.019 г (44% в пересчете на $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_2(\mu-4,4'-\text{bipy}-\text{N},\text{N}')(\mu_3-\text{Amal}-\kappa^2\text{O},\text{O}')_2]_n$ (2.2)

В 10 мл дистиллированной воды растворяли навеску $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.020 г, 0.09 ммоль). Полученный бесцветный раствор помещали на дно пробирки. Далее наслаивали 5 мл дистиллированной воды и 5 мл этилового спирта. В смеси из 5 мл этилового спирта и 5 мл воды растворяли 4,4'-бипиридин (0.028 г, 0.18 ммоль) и аллилмалоновую кислоту (0.013 г, 0.09 ммоль), затем данную смесь добавляли сверху. Пробирку закрывали и оставляли при комнатной температуре. Кристаллы, пригодные для РСА, были получены через одну неделю. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3186 сл, 3088 сл, 3028 сл, 2995 сл, 2971 сл, 2939 сл, 2902 сл, 1619 ср, 1602 с, 1555 с, 1536 с, 1490 ср, 1425 с, 1408 ср, 1328 с, 1290 ср, 1274 ср, 1214 ср, 1132 сл, 1092 сл, 1070 ср, 1046 сл, 1009 сл, 990 ср, 968 сл, 931 ср, 916 ср, 880 сл, 855 сл, 844 сл, 808 с, 722 с, 657 с, 630 с, 582 с, 549 ср, 508 ср, 471 ср, 458 ср, 431 сл, 424 ср. Найдено, %: С, 43.45; Н, 3.96; N, 4.64. Для $\text{Zn}_2\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}$, вычислено, %: С, 43.52; Н, 3.98; N, 4.61. Выход составил 0.017 г (63% в пересчете на $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_2(\mu-\text{bpe}-\text{N},\text{N}')(\mu_3-\text{Amal}-\kappa^2\text{O},\text{O}')_2]_n$ (3.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения 1.2. Использовались: водный раствор (10 мл) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.030 г, 0.14 ммоль) и аллилмалоновой кислоты (0.020 г, 0.14 ммоль), прослойка дистиллированной воды (4 мл) и ацетонитрила (4 мл), раствор 1,2-бис(4-пиридил)этилена (0.050 г, 0.27 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Бесцветные кристаллы пригодные для РСА были получены через одну неделю. ИК спектр $\nu/\text{см}^{-1}$: 3207 ср.ш, 3079 сл, 3046 сл, 2949 сл, 2912 сл, 1629 ср, 1585 с, 1560 с, 1511 ср, 1437 ср, 1424 ср, 1328 с, 1298 ср, 1274 ср, 1253 ср, 1220 ср, 1206 ср, 1196 ср, 1132 сл, 1114 сл, 1100 сл, 1070 ср, 1018 ср, 979 ср, 967 ср, 950 ср, 926 сл, 909 ср, 882 сл, 859 ср, 845 ср, 817 ср, 798 ср, 743 ср, 712 с, 671 ср, 648 ср, 599 ср,

549 с, 470 ср. Найдено, %: С, 45.73; Н, 4.37; N, 4.30. Для $Zn_2C_{24}H_{26}N_2O_{10}$, вычислено, %: С, 45.52; Н, 4.14; N, 4.42. Выход составил 0.025 г (58% в пересчете на $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$).

$\{[Zn(\mu\text{-bpa-N,N}')(\mu\text{-Me}_2\text{mal-O,O}')]\cdot H_2O\}_n$ (4.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (0.5 мл) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.033 г, 0.15 ммоль) и диметилмалоновой кислоты (0.02 г, 0.15 ммоль), прослойка воды (1.3 мл) и ацетонитрила (0.6 мл), навеска 1,2-бис(4-пиридил)этана (0.055 г, 0.30 ммоль) растворенная в ацетонитриле (0.6 мл). Через неделю в пробирке образовались бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3557 сл, 3484 сл, 2983 сл, 2930 сл, 2865 сл, 2225 ш. сл, 1619 с, 1576 с, 1595 с, 1510 ср, 1460 ср, 1450 ср, 1432 с, 1388 с, 1348 с, 1306 ср, 1246 с, 1228 ср, 1191 ср, 1168 ср, 1074 ср, 1032 ср, 949 с, 886 ср, 834 с, 821 ср, 802 ср, 777 ср, 693 ср, 590 ср, 559 ср, 543 с, 493 ср, 438 ср, 426 ср. Найдено, %: С, 51.02; Н, 4.64; N, 7.08. Для $ZnC_{17}H_{20}N_2O_5$, вычислено, %: С, 51.34; Н, 5.07; N, 7.04. Выход составил 0.038 г (63% в пересчете на $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$).

$\{[Zn(\mu\text{-bpe-N,N}')(\mu\text{-Me}_2\text{mal-O,O}')]\cdot H_2O\}_n$ (5.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.100 г, 0.45 ммоль) и диметилмалоновой кислоты (0.060 г, 0.45 ммоль), прослойка воды (5 мл), раствор 1,2-бис(4-пиридил)этилена (0.166 г, 0.90 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Через восемь дней образовывались бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3546 ср, 3481 сл, 3104 сл, 3044 сл, 3021 сл, 2975 сл, 2929 сл, 2895 сл, 2859 сл, 1985 сл, 1714 сл, 1615 с, 1592 с, 1576 с, 1511 ср, 1459 ср, 1449 ср, 1432 с, 1393 с, 1354 ср, 1312 ср, 1302 ср, 1256 ср, 1227 сл, 1210 ср, 1191 ср, 1165 ср, 1072 ср, 1029 с, 996 сл, 974 ср, 964 ср, 887 ср, 841 с, 830 с, 802 ср, 777 ср, 693 ср, 590 ср, 572 с, 553 с, 460 с, 422 ср, 412 ср. Найдено, %: С, 51.64; Н, 4.69; N, 7.25. Для $ZnC_{17}H_{18}N_2O_5$, вычислено, %: С, 51.60; Н, 4.58; N, 7.08. Выход составил 0.158 г (88% в пересчете на $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$).

$\{[Zn(\mu\text{-bpa-N,N}')(\mu\text{-Et}_2\text{mal-O,O}')]\cdot 0.38H_2O\}_n$ (6.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.100 г, 0.45 ммоль) и диэтилмалоновой кислоты (0.073 г, 0.45 ммоль), прослойка дистиллированной воды (2 мл), 1,2-бис(4-пиридил)этан (0.168 г, 0.90 ммоль), растворенный в ацетонитриле (5 мл). Через восемь дней в пробирке образовывались бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3066 сл, 3043 сл, 2957 ср, 2933 сл, 2874 сл, 1603 с, 1506 ср, 1456 ср, 1432 ср, 1373 с, 1337 ср, 1289 ср, 1266 ср, 1225 ср, 1211 ср, 1163 ср,

1137 сл, 1072 ср, 1032 с, 954 сл, 883 сл, 837 с, 804 с, 703 ср, 597 ср, 545 с, 499 ср, 424 ср, 417 ср, 407 ср. Найдено, %: С, 55.37; Н, 5.38; N, 6.86. Для $ZnC_{19}H_{22.75}N_2O_{4.38}$, вычислено, %: С, 55.04; Н, 5.53; N, 6.76. Выход составил 0.110 г (58% в пересчете на $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$).

$\{[Zn(\mu\text{-bpe-N,N}')(\mu\text{-Et}_2\text{mal-O,O}')]\cdot 0.25\text{bpe}\}_n$ (7.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.100 г, 0.45 ммоль) и диэтилмалоновой кислоты (0.073 г, 0.45 ммоль), прослойка дистиллированной воды (4 мл), 1,2-бис(4-пиридил)этилен (0.166 г, 0.90 ммоль) растворенный в ацетонитриле (10 мл). Через месяц в пробирке образовывались бледно-желтые кристаллы, пригодные для РСА. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3044 сл, 3017 сл, 2958 сл, 2937 сл, 2874 сл, 1602 с, 1512 ср, 1437 ср, 1374 ср, 1361 ср, 1335 ср, 1287 ср, 1264 ср, 1212 ср, 1164 ср, 1141 сл, 1074 ср, 1030 ср, 991 ср, 967 ср, 952 ср, 880 сл, 844 ср, 803 ср, 768 сл, 750 сл, 699 ср, 599 ср, 574 ср, 549 с, 492 сл, 469 сл, 430 ср, 417 сл, 409 ср, 404 сл. Найдено, %: С, 58.37; Н, 4.91; N, 7.51. Для $ZnC_{22}H_{22.5}N_{2.5}O_4$, вычислено, %: С, 58.55; Н, 5.02; N, 7.76. Выход составил 0.168 г (82% в пересчете на $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$).

$[Zn(\mu\text{-bpe-N,N}')(\text{HMe}_2\text{mal-кO})_2]_n$ (8.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.100 г, 0.34 ммоль) и диметилмалоновой кислоты (0.044 г, 0.33 ммоль), прослойка воды (5 мл), раствор 1,2-бис(4-пиридил)этилена (0.122 г, 0.67 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Через неделю в пробирке образовывались бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3544 сл, 3480 сл, 3082 сл, 3044 сл, 2975 сл, 2935 сл, 2863 сл, 2039 сл, 1616 с, 1590 с, 1576 ср, 1511 сл, 1459 сл, 1449 сл, 1432 ср, 1392 ср, 1359 ср, 1313 ср, 1303 ср, 1256 сл, 1227 сл, 1191 ср, 1161 сл, 1073 сл, 1029 с, 996 сл, 974 ср, 964 ср, 887 ср, 573 с, 552 с, 453 ср, 444 ср, 424 ср, 405 ср. Найдено, %: С, 52.20; Н, 4.86; N, 6.25. Для $ZnC_{22}H_{24}N_2O_8$, вычислено, %: С, 51.83; Н, 4.74; N, 5.49. Выход составил 0.123 г (72% в пересчете на $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

$\{[Zn(H_2O\text{-кO})_4(\mu\text{-4,4}'\text{-bipy-N,N}')](\text{HEt}_2\text{mal})_2 \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot 2H_2O\}_n$ (9.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.037 г, 0.12 ммоль) и диэтилмалоновой кислоты (0.02 г, 0.12 ммоль), прослойка воды (4 мл), раствор 4,4'-бипиридина (0.039 г, 0.25 ммоль) в ацетонитриле (10мл). Через месяц в пробирке образовывались бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3542 ср, 3465 ср, 3162 ср, 3097 ср, 3063 ср, 2970 ср, 2932 ср, 2878 ср, 2343 сл,

1963 сл, 1698 ср, 1671 ср, 1607 с, 1596 с, 1536 ср, 1490 ср, 1453 ср, 1408 с, 1378 с, 1307 с, 1227 ср, 1182 ср, 1133 ср, 1104 ср, 1072 ср, 1039 ср, 1008 ср, 996 ср, 982 ср, 930 ср, 833 с, 804 с, 764 с, 730 с, 632 с, 616 с, 570 с, 483 с, 450 с, 413 с. Найдено, %: С, 51.02; Н, 6.43; N, 7.15. Для $ZnC_{34}H_{50}N_4O_{14}$, вычислено, %: С, 50.78; Н, 6.27; N, 6.97. Выход составил 0.037 г (38% в пересчете на $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

$\{[Zn(4,4'\text{-bipy-}\kappa N)_{1.5}(\mu\text{-Et}_2\text{mal-O,O}')]\cdot H_2O\}_n$ (10.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.027 г, 0.12 ммоль) и диэтилмалоновой кислоты (0.020 г, 0.12 ммоль), прослойка дистиллированной воды (5 мл), раствор 4,4'-бипиридина (0.039 г, 0.25 ммоль) растворенный в ацетонитриле (10 мл). Через две недели в пробирке образовывались бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3513 сл, 3393 сл, 3081 сл, 3047 сл, 2968 сл, 2935 сл, 2879 сл, 1588 с, 1532 с, 1492 ср, 1459 ср, 1443 ср, 1420 ср, 1409 с, 1385 с, 1301 ср, 1271 ср, 1220 ср, 1181 сл, 1166 сл, 1143 сл, 1081 ср, 1070 ср, 1046 ср, 1022 сл, 996 ср, 964 сл, 939 сл, 888 сл, 878 сл, 855 сл, 839 сл, 810 с, 767 ср, 750 ср, 731 ср, 701 ср, 678 ср, 643 ср, 626 с, 597 ср, 576 ср, 539 ср, 476 с, 430 ср, 415 ср, 404 с. Найдено, %: С, 55.52; Н, 5.53; N, 9.10. Для $ZnC_{22}H_{24}N_3O_5$, вычислено, %: С, 55.53; Н, 5.08; N, 8.83. Выход составил 0.023 г (38% в пересчете на $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$).

$\{[Zn(H_2O\text{-}\kappa O)(\mu\text{-Et}_2\text{mal-}\kappa^2 O,O')(\mu\text{-4,4'\text{-bipy-N,N}')]\cdot 0.5(EtOH)\cdot 1.5(H_2O)\}_n$ (11.2)

В 10 мл дистиллированной воды растворяли навески $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.030 г, 0.10 ммоль), диэтилмалоновой кислоты (0.016 г, 0.1 ммоль) и гидроксида калия (0.011 г, 0.2 ммоль), получившийся раствор помещали на дно пробирки. Далее наслаивали 2 мл дистиллированной воды и 5 мл этилового спирта. Затем сверху аккуратно наслаивали 10 мл раствора 4,4'-бипиридина (0.031 г, 0.2 ммоль) в этаноле. Пробирку закрывали и оставляли при комнатной температуре. Бесцветные кристаллы пригодные для РСА образовывались через три недели. Кристаллы были отфильтрованы, высушены при комнатной температуре. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3520 сл, 3182 сл, 2968 сл, 2877 сл, 1661 сл, 1597 с, 1518 ср, 1465 ср, 1411 ср, 1369 ср, 1254 сл, 1222 сл, 1183 сл, 1152 сл, 1067 сл, 1046 сл, 1010 сл, 945 сл, 864 сл, 817 с, 770 сл, 723 ср, 689 ср, 633 ср, 585 ср, 527 сл, 470 ср, 425 сл. Найдено, %: С, 48.10; Н, 5.72; N, 6.15. Для $ZnC_{18}H_{26}N_2O_7$, вычислено, %: С, 48.28; Н, 5.85; N, 6.26. Выход составил 0.016 г (36% в расчете на $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

$\{[Zn_4(H_2O\text{-}\kappa O)_2(\mu\text{-4,4'\text{-bipy-N,N}')}_3(\mu\text{-Et}_2\text{mal-O,O',O'')]\cdot 6H_2O\}_n$ (12.2)