

В химическом стакане в 10 мл дистиллированной воды растворяли навески $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.020 г, 0.1 ммоль), диэтилмалоновой кислоты (0.016 г, 0.1 ммоль) и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.030 г, 0.1 ммоль). Наблюдали образование белого осадка – сульфата бария. Данную суспензию перемешивали при нагревании в течение получаса, а затем фильтровали. Полученный раствор аккуратно помещали на дно пробирки, на него наслаивали 3 мл дистиллированной воды и 5 мл ацетонитрила. В качестве верхнего слоя помещали раствор (10 мл) 4,4'-бипиридина (0.031 г, 0.2 ммоль) в ацетонитриле. Бесцветные кристаллы пригодные для РСА образовывались через три недели. Кристаллы отфильтровывали, промывали холодным ацетонитрилом, высушивали при комнатной температуре. ИК спектр, v/cm^{-1} : 3270 ср, 2963 сл, 2935 сл, 2835 сл, 2360 сл, 1527 с, 1442 ср, 1413 ср, 1385 с, 1296 ср, 1315 ср, 1219 сл, 1178 сл, 1071 сл, 1005 сл, 987 сл, 935 сл, 811 с, 772 ср, 733 ср, 694 с, 656 с, 625 с, 570 с, 510 с. Найдено, %: С, 46.0; Н, 5.52; N, 5.99. Для $\text{Zn}_4\text{C}_{58}\text{H}_{80}\text{N}_6\text{O}_{24}$, вычислено, %: С, 46.23; Н, 5.35; N, 5.58. Выход составил 0.019 г (49% в расчете на $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_4(\text{bpe}-\kappa\text{N})_2](\text{HEt}_2\text{mal})_2$ (13.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения 1.2. Использовались: водный раствор (10 мл) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.100 г, 0.33 ммоль) и диэтилмалоновой кислоты (0.054 г, 0.33 ммоль), прослойка дистиллированной воды (5 мл), навеска 1,2-бис(4-пиридил)этилена (0.123 г, 0.67 ммоль) растворенная в ацетонитриле (10 мл). Через месяц в пробирке образовывались бледно-желтые кристаллы, пригодные для РСА. ИК спектр, v/cm^{-1} : 3040 сл, 2957 сл, 2937 сл, 2872 сл, 1602 с, 1512 ср, 1438 ср, 1375 ср, 1361 ср, 1335 ср, 1287 ср, 1263 ср, 1212 ср, 1164 ср, 1141 ср, 1074 ср, 1030 с, 992 ср, 966 ср, 951 ср, 879 сл, 844 с, 802 ср, 767 сл, 750 сл, 699 ср, 598 ср, 574 ср, 549 с, 495 ср, 429 ср, 420 ср, 403 ср. Найдено, %: С, 55.57; Н, 5.64; N, 6.72. Для $\text{ZnC}_{38}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_{12}$, вычислено, %: С, 55.78; Н, 5.91; N, 6.85. Выход составил 0.119 г (43% в пересчете на $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

$\{[\text{Zn}(\mu\text{-bpa-N,N}')(\mu\text{-cbdc-O,O}')]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (14.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения 1.2. Использовались: водный раствор (15 мл) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.030 г, 0.14 ммоль) и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (0.020 г, 0.14 ммоль), прослойка дистиллированной воды (2 мл) и ацетонитрила (4 мл), раствор 1,2-бис(4-пиридил)этана (0.050 г, 0.27 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через день. ИК спектр, v/cm^{-1} : 3566 сл, 3487 сл, 3082 сл, 2985 сл, 2943 сл, 2866 сл, 1593 с, 1518 сл, 1432 ср, 1356 с, 1222 ср, 1160 сл, 1113 сл, 1074 сл,

1033 ср, 896 сл, 878 сл, 832 с, 768 сл, 708 ср, 658 сл, 546 с, 512 с, 435 с, 405 ср. Найдено, %: С, 52.68; Н, 4.97; N, 6.79. Для $ZnC_{18}H_{20}N_2O_5$, вычислено, %: С, 52.76; Н, 4.92; N, 6.84. Выход составил 0.031 г (54% в пересчете на $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$).

$\{[Zn(\mu\text{-bpe-N,N}')(\mu\text{-cbdc-O,O}')]\cdot H_2O\}_n$ (15.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.030 г, 0.10 ммоль) и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (0.014 г, 0.10 ммоль), прослойка дистиллированной воды (4 мл) и ацетонитрила (4 мл), раствор 1,2-бис(4-пиридил)этилена (0.037 г, 0.20 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Через девять дней были получены бесцветные кристаллы. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3555 сл, 3478 сл, 3377 сл, 3275 сл, 3098 сл, 3085 сл, 3053 сл, 2980 сл, 2951 сл, 2931 сл, 2857 сл, 1615 ср, 1591 ср, 1509 ср, 1433 ср, 1350 с, 1305 ср, 1257 ср, 1217 ср, 1162 ср, 1114 ср, 1073 ср, 1029 ср, 986 ср, 962 ср, 922 ср, 899 ср, 871 ср, 829 с, 769 ср, 736 ср, 710 ср, 651 ср, 604 ср, 574 с, 543 с, 508 с, 492 с, 463 с, 447 с, 421 с. Найдено, %: С, 53.81; Н, 4.78; N, 7.40. Для $ZnC_{18}H_{18}N_2O_5$, вычислено, %: С, 53.02; Н, 4.45; N, 6.87. Выход составил 0.017 г (40% в пересчете на $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

$[Zn_2(H_2O\text{-}\kappa O)_2(\mu\text{-bpe-N,N}')(\mu_3\text{-cbdc-}\kappa^2 O,O')_2]_n$ (16.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.030 г, 0.14 ммоль) и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (0.020 г, 0.14 ммоль), прослойка дистиллированной воды (2 мл) и ацетонитрила (4 мл), раствор 1,2-бис(4-пиридил)этилена (0.122 г, 0.67 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Через одну неделю образовывались бесцветные кристаллы **16.2** пригодные для РСА в смеси с кристаллами **15.2**.

$[Zn_2(H_2O\text{-}\kappa O)_2(4,4'\text{-bipy-}\kappa N)(\mu_3\text{-Bumal-}\kappa^2 O,O')_2]_n$ (17.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.030 г, 0.14 ммоль) и бутилмалоновой кислоты (0.044 г, 0.27 ммоль), прослойка дистиллированной воды (3 мл) и ацетонитрила (7 мл), раствор 4,4'-бипиридина (0.022 г, 0.14 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Бесцветные кристаллы пригодные для РСА были получены через две недели в небольшом количестве. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3676 сл, 3169 сл, 2953 ср, 2925 сл, 2904 ср, 1598 с, 1548 с, 1514 ср, 1436 ср, 1382 ср, 1335 ср, 1292 ср, 1245 ср, 1218 ср, 1121 сл, 1069 ср, 1032 ср, 991 сл, 960 ср, 842 с, 818 ср, 782 ср, 735 ср, 690 с, 667 ср, 639 ср, 549 с, 498 сл, 464 ср, 425 сл. Найдено, %: С, 51.29; Н, 5.05; N, 7.08. Для $Zn_2C_{24}H_{32}N_2O_{10}$, вычислено, %: С, 51.34; Н, 5.07; N, 7.04. Выход составил 0.036 г (66.7% в пересчете на $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$).

[Zn₂(H₂O-κO)₂(μ-bpa-N,N')(μ₃-Bumal-κ²O,O')₂]_n (18.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) Zn(OAc)₂·2H₂O (0.030 г, 0.14 ммоль) и бутилмалоновой кислоты (0.022 г, 0.14 ммоль), прослойка дистиллированной воды (5 мл) и этанола (5 мл), раствор 1,2-бис(4-пиридил)этана (0.050 г, 0.27 ммоль) в этаноле (10 мл). Бесцветные кристаллы пригодные для РСА были получены в небольшом количестве через месяц. ИК спектр, ν/см⁻¹: 3164 сл, 3074 сл, 3040 сл, 2981 сл, 2954 сл, 2927 сл, 2902 ср, 2869 сл, 2848 сл, 1626 ср, 1580 с, 1545 с, 1505 ср, 1465 сл, 1442 с, 1423 ср, 1371 ср, 1334 с, 1295 ср, 1246 ср, 1219 ср, 1209 ср, 1124 ср, 1069 ср, 1019 ср, 996 сл, 979 сл, 952 сл, 935 сл, 911 сл, 888 сл, 857 ср, 820 ср, 784 с, 739 с, 692 с, 667 с, 613 ср, 561 ср, 548 с, 537 с, 494 ср, 463 сл, 420 сл, 409 сл, 402 ср. Найдено, %: С, 46.83; Н, 5.38; N, 4.17. Для Zn₂C₂₆H₃₆N₂O₁₀, вычислено, %: С, 46.79; Н, 5.44; N, 4.20. Выход составил 0.022 г (49.2% в пересчете на Zn(OAc)₂·2H₂O).

[Mn₂(H₂O-κO)₂(μ-4,4'-bipy-N,N')(μ₃-Me₂mal-κ²O,O')₂]_n (19.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) Mn(OAc)₂·4H₂O (0.03 г, 0.12 ммоль) и диметилмалоновой кислоты (0.016 г, 0.12 ммоль), прослойка воды (4 мл) и ацетонитрала (4 мл), раствор 4,4'-бипиридина (0.038 г, 0.24 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через месяц. ИК спектр, ν/см⁻¹: 3239 сл, 3077 сл, 2980 сл, 2942 сл, 2874 сл, 1604 ср, 1539 с, 1493 ср, 1464 ср, 1434 с, 1360 ср, 1332 с, 1203 ср, 1075 сл, 1046 сл, 1007 сл, 962 сл, 947 сл, 899 сл, 864 сл, 809 ср, 729 ср, 672 с, 624 с, 588 с, 518 ср, 496 ср. Найдено, %: С, 42.65; Н, 4.37; N, 5.03. Для Mn₂C₂₀H₂₄N₂O₁₀, вычислено, %: С, 42.72; Н, 4.30; N, 4.98. Выход составил 0.026 г (75.6% в пересчете на Mn).

[Mn₂(H₂O-κO)₂(μ-bpa-N,N')(μ₃-Me₂mal-κ²O,O')₂]_n (20.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) Mn(NO₃)₂·6H₂O (0.03 г, 0.10 ммоль) и диметилмалоновой кислоты (0.014 г, 0.10 ммоль), прослойка дистиллированной воды (4 мл) и ацетонитрила (4 мл), раствор 1,2-бис(4-пиридил)этана (0.039 г, 0.2 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через месяц. ИК спектр, ν/см⁻¹: 2974 ср, 2943 ср, 2862 ср, 2599 ср, 2162 ср, 2028 ср, 1980 ср, 1744 с, 1633 ср, 1617 ср, 1575 ср, 1545 ср, 1507 ср, 1468 ср, 1456 ср, 1363 ср, 1327 сл, 1327 ср, 1224 ср, 1200 сл, 1200 ср, 1178 ср, 1161 сл, 1161 ср, 1073 сл, 1073 ср, 1037 ср, 1016 сл, 1016 ср, 1002 сл, 1002 ср, 992 сл, 992 ср, 962 ср, 944 ср, 889 сл, 889 ср, 867 ср, 826 сл, 826 ср, 803

сл, 803 ср, 736 сл, 736 ср, 718 сл, 718 ср, 668 сл, 668 ср, 592 сл, 592 ср, 564 сл. Найдено, %: С, 44.70; Н, 4.81; N, 4.78. Для $Mn_2C_{22}H_{28}N_2O_{10}$, вычислено, %: С, 44.76; Н, 4.78; N, 4.75. Выход составил 0.023 г (75% в пересчете на Mn).

$[Mn_2(H_2O-\kappa O)_2(\mu\text{-}bpe\text{-}N,N')(\mu_3\text{-}Me_2mal\text{-}\kappa^2 O,O')]_n$ (21.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0.03 г, 0.12 ммоль) и диметилмалоновой кислоты (0.016 г, 0.12 ммоль), прослойка дистиллированной воды (3 мл) и ацетонитрила (5 мл), раствор 1,2-бис(4-пиридил)этилена (0.045 г, 0.24 ммоль) в ацетонитриле (4 мл). Кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через неделю. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3256 сл, 3101 сл, 3095 сл, 3068 сл, 3049 сл, 3028 сл, 2998 сл, 2978 сл, 2941 сл, 2891 сл, 2162 сл, 1507 сл, 1497 сл, 1469 сл, 1455 сл, 1375 сл, 1364 сл, 1334 сл, 1302 сл, 1250 сл, 1220 сл, 1203 сл, 1071 сл, 1014 сл, 991 сл, 981 сл, 951 сл, 1240 с, 1071 с, 1014 с, 991 с, 981 с, 867 с, 835 с, 739 с, 671 с, 618 с, 586 с. Найдено, %: С, 44.88; Н, 4.44; N, 4.74. Для $Mn_2C_{22}H_{26}N_2O_{10}$, вычислено, %: С, 44.91; Н, 4.45; N, 4.76. Выход составил 0.026 г (72% в пересчете на Mn).

$[Mn(H_2O-\kappa O)_2(\mu\text{-}4,4'\text{-}bipy\text{-}N,N')(\text{HEt}_2mal\text{-}\kappa O)_2]_n$ (22.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.050 г, 0.17 ммоль) и диэтилмалоновой кислоты (0.028 г, 0.17 ммоль), прослойка из 3 мл дистиллированной воды и 3 мл чистого ацетонитрила, раствор 4,4'-бипиридина (0.054 г, 0.35 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через две недели. ИК спектр, ν/cm^{-1} 3260 сл. шир, 3060 сл, 2977 сл, 2951 сл, 2878 сл, 2348 сл, 1932 сл, 1795 сл, 1756 сл, 1695 с, 1577 с, 1560 с, 1479 с, 1439 с, 1398 с, 1334 ср, 1309 с, 1223 ср, 1097 сл, 1074 сл, 1036 сл, 1006 ср, 932 сл, 855 сл, 816 ср, 764 ср, 738 ср, 650 с, 623 с, 575 с, 522 ср, 472 с, 448 ср, 426 ср. Выход составил 0.01 г (10% в пересчете на $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

$[Mn_2(H_2O-\kappa O)_2(\mu\text{-}4,4'\text{-}bipy\text{-}N,N')(\mu_3\text{-}Amal\text{-}\kappa^2 O,O')]_n$ (23.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0.03 г, 0.12 ммоль) и аллилмалоновой кислоты (0.018 г, 0.12 ммоль), прослойка дистиллированной воды (4 мл) и ацетонитрила (4 мл), раствор 4,4'-бипиридина (0.038 г, 0.24 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через месяц. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3254 сл, 3081 сл, 1556 с, 1491 ср, 1428 ср, 1328 с, 1288 ср, 1213 ср, 1130 сл, 1071 сл, 1045 сл, 999 сл, 965 сл, 920 ср, 844 сл, 809 ср, 694 с, 651 с,

623 с, 582 с, 545 с, 481 ср, 412 ср. Найдено, %: С, 46.20; Н, 2.08; N, 4.85. Для $MnC_{11}H_6NO_5$, вычислено, %: С, 46.01; Н, 2.11; N, 4.88. Выход составил 0.017 г (48% в пересчете на $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$).

$[Mn_2(H_2O-kO)_2(\mu-4,4'-bipy-N,N')(\mu_3-cbdc-k^2O,O')]_n$ (24.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0.03 г, 0.12 ммоль) и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (0.018 г, 0.12 ммоль), прослойка дистиллированной воды (3 мл) и ацетонитрила (5 мл), раствор 4,4'-бипиридина (0.038 г, 0.24 ммоль) в ацетонитриле (4 мл). Кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через неделю. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3297 сл, 3008 сл, 2990 сл, 2968 сл, 2950 сл, 1602 ср, 1564 с, 1545 с, 1533 с, 1489 ср, 1459 ср, 1443 ср, 1421 ср, 1409 ср, 1349 с, 1253 сл, 1238 сл, 1224 ср, 1216 ср, 1190 сл, 1185 сл, 1155 сл, 1127 сл, 1074 ср, 1047 сл, 1025 сл, 1007 сл, 990 сл, 968 сл, 950 сл, 910 сл, 872 сл, 853 сл, 812 с, 762 сл, 732 ср, 690 с, 648 с, 626 с, 608 ср, 560 с, 497 с, 458 с, 432 ср, 418 сл. Найдено, %: С, 45.12; Н, 4.09; N, 4.77. Для $Mn_2C_{22}H_{24}N_2O_{10}$, вычислено, %: С, 45.07; Н, 4.13; N, 4.78. Выход составил 0.022 г (60% в пересчете на $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$).

$[Mn_2(H_2O-kO)_2(\mu-bpe-N,N')(\mu_3-cbdc-k^2O,O')]_n$ (25.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (5 мл) $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0.015 г, 0.06 ммоль) и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (0.009 г, 0.06 ммоль), прослойка дистиллированной воды (4 мл) и чистого ацетонитрила (4 мл), раствор 1,2-бис(4-пиридил)этилена (0.022 г, 0.12 ммоль) в ацетонитриле (5 мл). Кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через неделю. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3306 сл, 3091 сл, 3067 сл, 3038 сл, 3000 сл, 2982 сл, 2969 сл, 2946 сл, 2867 сл, 1607 ср, 1571 с, 1547 с, 1502 ср, 1460 ср, 1444 ср, 1422 с, 1351 с, 1298 сл, 1254 ср, 1236 сл, 1220 ср, 1203 сл, 1157 сл, 1126 ср, 1099 сл, 1069 сл, 1049 сл, 1013 ср, 978 ср, 953 сл, 922 сл, 907 сл, 864 сл, 843 ср, 827 ср, 795 сл, 762 сл, 694 с, 667 ср, 643 с, 612 ср, 603 ср, 556 с, 545 с, 497 ср, 472 ср, 459 с, 440 ср, 434 ср, 428 ср, 418 ср, 410 ср, 403 ср. Найдено, %: С, 47.11; Н, 4.32; N, 4.55. Для $Mn_2C_{24}H_{26}N_2O_{10}$, вычислено, %: С, 47.07; Н, 4.28; N, 4.57. Выход составил 0.011 г (60% в пересчете на $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$).

$\{[Cu_4(H_2O-kO)_6(\mu-4,4'-bipy-N,N')_4(\mu-Me_2mal-O,O')] \cdot 3H_2O\}_n$ (26.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (0.030 г, 0.15 ммоль) и диметилмалоновой кислоты (0.040 г, 0.30 ммоль), прослойка дистиллированной воды (3 мл) и ацетонитрила (8 мл), раствор 4,4'-

бипиридина (0.023 г, 0.15 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Синие кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через неделю. Кристаллы соединения **26.2** были получены в смеси с аморфным осадком. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3395 сл, 3353 сл, 3222 сл, 3105 сл, 3086 сл, 2978 сл, 2929 сл, 2871 сл, 1564 с, 1490 ср, 1468 ср, 1408 с, 1355 с, 1321 с, 1219 ср, 1183 ср, 1068 ср, 1010 сл, 965 сл, 880 сл, 852 ср, 815 с, 725 ср, 679 ср, 637 с, 587 с, 465 с.

$\{[\text{Cu}(\mu\text{-bpa-N,N}')(\text{HMe}_2\text{mal-кO})_2]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (27.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.030 г, 0.15 ммоль) и диметилмалоновой кислоты (0.040 г, 0.30 ммоль), прослойка дистиллированной воды (3 мл) и ацетонитрила (6 мл), раствор 1,2-бис(4-пиридил)этана (0.028 г, 0.15 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Голубые кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через два месяца. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3522 ср, 3348 ср, 1614 с, 1541 с, 1466 ср, 1432 ср, 1401 с, 1362 ср, 1326 с, 1256 ср, 1181 ср, 1137 ср, 1107 ср, 1073 ср, 999 ср, 842 с, 793 ср, 736 ср, 593 ср, 556 с, 491 ср, 449 ср. Найдено, %: С, 51.05; Н, 4.85; N, 5.38. Для $\text{CuC}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_{8.5}$, вычислено, %: С, 51.11; Н, 4.87; N, 5.42. Выход составил 0.035 г (45% в пересчете на $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$).

$\{[\text{Cu}(\mu\text{-bpe-N,N}')(\mu\text{-Me}_2\text{mal-к}^2\text{O,O}')]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (28.2) и $\{[\text{Cu}(\mu\text{-bpe-N,N}')(\text{HMe}_2\text{mal-кO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (29.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.050 г, 0.25 ммоль) и диметилмалоновой кислоты (0.033 г, 0.25 ммоль), прослойка воды (4 мл) и ацетонитрила (8 мл), раствор 1,2-бис(4-пиридил)этилена (0.091 г, 0.50 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Голубые кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через неделю. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3524 ср, 3355 ср, 3100 сл, 3068 сл, 3043 сл, 2971 сл, 2929 сл, 2872 сл, 2167 сл, 2109 сл, 1979 сл, 1948 сл, 1612 с, 1588 ср, 1564 ср, 1544 с, 1510 ср, 1467 ср, 1458 ср, 1430 ср, 1400 с, 1361 ср, 1352 ср, 1324 с, 1257 ср, 1228 ср, 1208 ср, 1179 ср, 1136 ср, 1106 ср, 1074 ср, 1026 ср, 998 ср, 985 ср, 969 ср, 938 сл, 902 ср, 866 сл, 840 с, 792 ср, 735 ср, 673 сл, 642 сл, 594 ср, 555 с, 517 с, 490 ср, 476 ср, 448 ср, 438 ср, 428 ср, 418 ср. Найдено, %: С, 51.45; Н, 5.13; N, 7.07. Для $\text{CuC}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$, вычислено, %: С, 51.57; Н, 5.09; N, 7.08. Выход **28.2** составил 0.069 г (70% в пересчете на $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$). При дальнейшей кристаллизации в течение второй недели происходит образование второго продукта – фиолетовых кристаллов **29.2**.

$\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O-кO})(\mu\text{-4,4'-bipy-N,N}')(\mu_3\text{-Et}_2\text{Mal-к}^2\text{O,O}')_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (30.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.030 г, 0.15 ммоль) и диэтилмалоновой кислоты (0.024 г, 0.15 ммоль), прослойка дистиллированной воды (3 мл) и ацетонитрила (3 мл), раствор 4,4'-бипиридина (0.024 г, 0.15 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Синие кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через месяц. ИК спектр, v/cm^{-1} : 3481 сл. шир, 3386 сл. шир, 3104 сл, 2965 сл, 2936 сл, 2876 сл, 1610 ср, 1548 с, 1522 с, 1391 с, 1302 ср, 1223 ср, 1180 сл, 1073 сл, 1036 сл, 947 сл, 867 сл, 823 с, 767 ср, 719 ср, 645 с, 590 с, 513 с, 471 с, 405 с. Найдено, %: С, 39.85; Н, 5.78; N, 4.02. Для $\text{Cu}_2\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_{15}$, вычислено, %: С, 39.72; Н, 5.83; N, 3.86. Выход составил 0.042 г (78% в пересчёте на $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

$\{[\text{Cu}_4(\mu\text{-bpa-N,N}')_3(\mu\text{-Et}_2\text{Mal-O,O',O'')}_4] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (31.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.020 г, 0.10 ммоль) и диэтилмалоновой кислоты (0.016 г, 0.10 ммоль), прослойка из 4 мл дистиллированной воды и 4 мл ацетонитрила, раствор 1,2-бис(4-пиридил)этана (0.037 г, 0.20 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через два месяца. Кристаллы соединения **31.2** были получены в смеси с аморфным осадком. ИК спектр, v/cm^{-1} : 3549 сл, 3443 сл, 3369 сл, 3259 сл, 3095 сл, 3048 сл, 2968 сл, 2937 сл, 2839 сл, 1653 сл, 1588 с, 1517 с, 1456 с, 1430 с, 1382 с, 1318 ср, 1294 ср, 1221 сл, 1180 сл, 1101 сл, 1072 сл, 1034 сл, 1006 сл, 962 сл, 944 сл, 870 сл, 835 с, 768 ср, 721 ср, 669 сл, 633 сл, 589 ср, 547 с, 505 с, 457 с.

$\{[\text{Cu}_2(\text{EtOH-}\kappa\text{O})(\mu\text{-bpa-N,N}')(\mu\text{-Et}_2\text{Mal-O,O',O'')}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (32.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.03 г, 0.15 ммоль) и диэтилмалоновой кислоты (0.024 г, 0.15 ммоль), прослойка из 4 мл дистиллированной воды и 5 мл этанола, раствор 1,2-бис(4-пиридил)этана (0.055 г, 0.3 ммоль) в этаноле (10 мл). Кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через неделю. ИК спектр, v/cm^{-1} : 3548 сл, 3440 сл, 3367 сл, 3254 сл, 3095 сл, 3041 сл, 3970 сл, 2970 сл, 2874 сл, 1650 сл, 1586 с, 1516 с, 1456 с, 1428 с, 1383 с, 1318 ср, 1294 ср, 1222 ср, 1181 ср, 1071 ср, 1038 ср, 1008 ср, 962 сл, 870 ср, 835 с, 768 ср, 721 ср, 636 ср, 589 ср, 547 с, 505 с, 457 с. Найдено, %: С, 46.02; Н, 6.08; N, 3.67. Для $\text{Cu}_2\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_{13}$, вычислено, %: С, 45.96; Н, 6.12; N, 3.70. Выход составил 0.043 г (75.6% в пересчете на $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

$\{[\text{Cu}_4(\mu\text{-bpe-N,N}')_3(\mu\text{-Et}_2\text{Mal-O,O',O'')}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (33.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.030 г, 0.15 ммоль) и диэтилмалоновой кислоты (0.024 г, 0.15 ммоль), прослойка воды (2 мл) и ацетонитрила (3 мл), раствор 1,2-бис(4-пиридил)этилена (0.055 г, 0.30 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Синие кристаллы пригодные для РСА были получены через одну неделю. Кристаллы соединения **33.2** были получены в смеси с аморфным осадком. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3400 сл., 3248 сл, 3102 сл, 3078 сл, 3052 сл, 3018 сл, 2972 сл, 2956 сл, 2928 сл, 2873 сл, 2852 сл, 2187 сл, 2161 сл, 2048 сл, 2015 сл, 1611 с, 1595 с, 1575 ср, 1553 с, 1507 ср, 1459 ср, 1449 ср, 1429 ср, 1375 с, 1333 ср, 1317 ср, 1291 ср, 1253 сл, 1222 сл, 1208 ср, 1178 ср, 1104 сл, 1073 сл, 1030 ср, 981 ср, 961 сл, 936 сл, 928 сл, 873 сл, 843 ср, 822 с, 769 ср, 745 ср, 716 ср, 674 ср, 619 ср, 571 с, 553 с, 522 с, 481 ср, 463 ср, 455 ср, 434 ср, 422 ср.

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_2(\mu-4,4'\text{-bipy}-\text{N},\text{N}')(\text{HBzmal}-\kappa\text{O})_2]_n$ (34.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.030 г, 0.21 ммоль) и бензилмалоновой кислоты (0.04 г, 0.21 ммоль), прослойка воды (4 мл) и ацетонитрила (6 мл), раствор 4,4'-бипиридина (0.065 г, 0.42 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Синие кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через неделю. Кристаллы соединения **34.2** были получены в смеси с аморфным осадком. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3083 сл., 1743 сл, 1729 сл, 1550 с, 1497 ср, 1415 с, 1346 с, 1276 с, 1223 с, 1071 ср, 993 сл, 954 сл, 868 ср, 811 с, 757 с, 700 с, 7637 с, 590 с, 553 ср, 491 ср.

$[\text{Cu}(\text{bpe}-\kappa\text{N})_2(\text{HBzmal}-\kappa\text{O})_2]$ (35.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.03 г, 0.21 ммоль) и бензилмалоновой кислоты (0.04 г, 0.21 ммоль), прослойка воды (4 мл) и ацетонитрила (4 мл), раствор 1,2-бис(4-пиридил)этилена (0.076 г, 0.41 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Фиолетовые кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через пять дней. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3484 сл., 1719 сл, 1606 с, 1547 с, 1419 ср, 1369 ср, 1324 ср, 1256 ср, 1198 ср, 1068 сл, 1027 сл, 968 сл, 908 сл, 879 сл, 831 ср, 742 ср, 698 ср, 663 сл, 639 ср, 611 ср, 553 с, 466 ср, 438 ср. Найдено, %: С, 64.85; Н, 4.96; N, 7.09. Для $\text{CuC}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_8$, вычислено, %: С, 65.06; Н, 4.47; N, 6.9. Выход составил 0.065 г (38.5% в пересчете на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

$\{[\text{Cu}_3(\mu\text{-bpe}-\text{N},\text{N}')_3(\mu\text{-Bzmal}-\text{O},\text{O}')_2(\text{OAc}-\kappa\text{O})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}\}_n$ (36.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (10 мл) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.030 г, 0.15 ммоль) и бензилмалоновой кислоты (0.029 г, 0.15 ммоль), прослойка воды (3 мл) и ацетонитрила (5 мл), раствор 1,2-бис(4-пиридил)этилена (0.055 г, 0.30 ммоль) в ацетонитриле (10 мл). Небольшое количество голубых кристаллов, пригодных для РСА, были получены через две недели, которые кристаллизуются в смеси в смеси с аморфной фазой.

$\{[\text{Cu}(\mu\text{-Mal-O,O',O'')})(\mu\text{-bpe-N,N'})] \cdot 2\text{MeCN}\}_n$ (37.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **1.2**. Использовались: водный раствор (12 мл) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.030 г, 0.15 ммоль) и малоновой кислоты (0.031 г, 0.30 ммоль), прослойка дистиллированной воды (2 мл), раствор 1,2-бис(4-пиридил)этилен (0.055 г, 0.30 ммоль) в ацетонитриле (4 мл). Через две недели в пробирке образовывалась смесь синих кристаллов, которые были пригодны для РСА: **37** и ранее описанного $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ [97].

II.4. Синтез новых гетерометаллических координационных соединений

$\{[\text{Cu}_2\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O-}\kappa\text{O})_6(\mu\text{-pz})(\text{cpdc-}\kappa^2\text{O,O'})_2(\mu_3\text{-cpdc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (38.2)

В 5 мл дистиллированной воды растворили навеску комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (0.030 г, 0.05 ммоль) и поместили на дно пробирки. Сделали прослойку из 1 мл дистиллированной воды, а затем из 1 мл чистого ацетонитрила. В 4 мл ацетонитрила растворили навеску пиразина (0.009 г, 0.11 ммоль), полученный раствор был аккуратно наложен сверху. Пробирка была закрыта и оставлена при комнатной температуре. Светло-зеленые кристаллы, пригодные для РСА, были получены в небольшом количестве через две недели, кристаллизующиеся в смеси с аморфной фазой. ИК спектр ν/cm^{-1} : 3401 ср, 3259 ср.сл, 3114 ср, 3041 сл, 2323 сл, 2161 сл, 2115 сл, 1661 сл, 1567 с, 1539 с, 1451 ср, 1435 ср, 1403 с, 1363 ср, 1241 ср, 1215 ср, 1155 сл, 1128 сл, 1094 сл, 1075 сл, 1046 ср, 978 ср, 946 ср, 931 ср, 869 ср, 808 ср, 771 ср, 743 ср, 672 ср, 624 ср.сл, 550 с, 469 ср, 444 с, 421 ср.

$\{[\text{CuMn}(\mu\text{-4,4'-bipy})_2(\mu\text{-cpdc-}\kappa^2\text{O,O'})_2]\}_n$ (39.2)

Методика аналогична синтезу, описанному для соединения **38.2**. Использовались: водный раствор (6 мл) биядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (0.030 г, 0.05 ммоль), прослойка дистиллированной воды (1 мл) и ацетонитрила (1 мл), раствор 4,4'-бипиридина (0.017 г, 0.11 ммоль) в ацетонитриле (6 мл). Голубые кристаллы, пригодные для РСА, были получены в небольшом количестве через две недели, которые кристаллизовались в смеси с

аморфной фазой. ИК спектр $\nu/\text{см}^{-1}$: 3510 сл, 3455 сл, 3228 сл, 3100 сл, 3054 сл, 3014 сл, 2323 сл, 2161 сл, 2072 сл, 2030 сл, 1965 сл, 1601 ср, 1565 ср, 1524 с, 1491 ср, 1447 ср, 1425 ср, 1408 с, 1391 с, 1325 ср, 1211 ср, 1071 ср, 1055 сл, 1003 сл, 968 ср, 935 ср, 874 ср, 816 ср, 747 ср, 730 ср, 675 ср, 659 ср, 635 ср, 550 ср, 491 ср, 452 ср, 437 ср, 420 ср, 414 ср.

II.5. Проведение реакций [2+2]-фотоциклоприсоединения

$\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})]_2[\text{Zn}_2(\text{tpcb})(\text{Me}_2\text{mal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (40.2)

Кристалл или порошковый образец соединения **5.2** был облучен в течение 6 часов ксеноновой лампой ($\lambda = 365$ нм, 200 Вт источник использовался с 40% от полной мощности). Продукт реакции был охарактеризован ^1H ЯМР (приложение П1.2) и РФА (приложения П1.1 и П5.1). Конверсия соединения **5.2** в **40.2** составила 30%. В спектре ^1H ЯМР присутствуют сигналы, соответствующие bpe, Me_2mal и tpcb. Сигналы tpcb в спектре ^1H ЯМР (400 МГц, d^6 -DMSO): δ 8.82 (д, $J = 6.0$ Гц, 2H), 8.00 (д, $J = 6.0$ Гц, 2H), 4.70 с, 4H).

$\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2]_{0.15}[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{tpcb})]_{0.85}(\text{HEt}_2\text{Mal})_4\}_n$ (41.2)

Кристалл или порошковый образец соединения **13.2** был облучен в течение 6 часов ксеноновой лампой ($\lambda = 365$ нм, 200 Вт источник использовался с 40% от полной мощности). Продукт реакции был охарактеризован ^1H ЯМР (приложение П2.2) и РФА (приложения П2.1 и П6.1). Конверсия соединения **13.2** в **41.2** составила 90%. В спектре ^1H ЯМР присутствуют сигналы, соответствующие bpe, Me_2mal и tpcb. Сигналы tpcb в спектре ^1H ЯМР (400 МГц, d^6 -DMSO): δ 8.82 (д, $J = 6.0$ Гц, 2H), 8.00 (д, $J = 6.0$ Гц, 2H), 5.28 (с, 4H).

$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Amal})_{1.25}(\text{Vrcbmal})_{0.75}(\text{bpe})_{0.25}]_n$ (42.2)

Кристалл или порошковый образец соединения **3.2** был облучен в течение 16 часов ксеноновой лампой ($\lambda = 365$ нм, 200 Вт источник использовался с 40% от полной мощности). Продукт реакции был охарактеризован РФА (см. раздел III.5 и приложение П3.1) и ^1H ЯМР (приложение П3.2). Конверсия соединения **3.2** в **42.2** составила 80%. В спектре ^1H ЯМР присутствуют сигналы, соответствующие bpe, Amal и Vrcbmal. Сигналы Vrcbmal в спектре ^1H ЯМР (400 МГц, d^6 -DMSO): δ 8.89 (д, $J = 6.0$ Гц, 2H), 8.84 (д, $J = 6.0$ Гц, 2H), 8.07 (д, $J = 6.0$ Гц, 2H), 7.94 (д, $J = 6.0$ Гц, 2H), 4.02 (кв, $J = 9.3$ Гц, 1H), 3.76 (т, $J = 9.2$ Гц, 1H), 3.14 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 2.62–2.53 (м, 2H), 2.05 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H), 1.98 (д, $J = 10.2$ Гц, 1H).

$\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{cbdc})]_{0.5}[\text{Zn}_2(\text{tpcb})(\text{cbdc})_2]_{0.25} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (43.2)

Кристалл соединения **15.2** был облучен в течение 8 часов ксеноновой лампой ($\lambda = 365$ нм, 200 Вт источник использовался с 40% от полной мощности). Продукт реакции был охарактеризован ^1H ЯМР (приложение П5.2 и П6.2) и РФА (приложения П4.1, П7.1 и П8.1). Конверсия соединения **15.2** в **43.2** составила 80%. В спектре ^1H ЯМР присутствуют сигналы, соответствующие bpe, Me₂mal и tpcb. Сигналы tpcb в спектре ^1H ЯМР (400 МГц, d⁶-DMSO): δ 8.80–9.02 (м, 2H), 8.13–8.20 (м, 2H), 4.59 (с, 4H).

{[Cu₄(bpe)(tpcb)(mal)₄]·6H₂O}_n (44.2)

Кристалл соединения **37.2** был облучен в течение 6 часов ксеноновой лампой ($\lambda = 365$ нм, 200 Вт источник использовался с 40% от полной мощности). Конверсия соединения **37.2** в **44.2** составила 100%.

ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной главе представлены результаты синтеза и структурного исследования новых координационных соединений, полученных на основе анионов замещенных малоновых кислот и мостиковых N-донорных лигандов (4,4'-бипиридина (4,4'-bipy), 1,2-бис(4-пиридил)этана (bpa) и 1,2-бис(4-пиридил)этилена (bpe)). Выбор данных лигандов обусловлен их способностью к образованию МОКП различного строения, а также возможностью проведения реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения для соединений, содержащих непредельные связи (аллилмалоновая кислота, 1,2-бис(4-пиридил)этилен). В качестве металлоцентров были выбраны цинк(II), медь(II) и марганец(II), атомы которых отличаются по электронному строению, что сказывается на структуре и, как следствие, топологии образующихся координационных полимеров. Особое внимание было уделено изучению влияния заместителей в замещенных малоновых кислотах на структуру и топологию координационных полимеров. В работе использованы диметилмалоновая (H_2Me_2mal), диэтилмалоновая (H_2Et_2mal), аллилмалоновая (H_2Amal), бутилмалоновая ($H_2Butmal$), бензилмалоновая (H_2Bzmal) и циклобутан-1,1-дикарбоновая кислоты (H_2cbdc). Варьирование заместителей в кислотах позволяет оценить их влияние на координационную сферу атома металла и, как следствие, на тип связывания и упаковку молекул в кристаллической решетке. Кроме того, была исследована возможность получения гетерометаллических координационных полимеров на основе меди(II) и марганца(II) с использованием комплекса $[Mn(H_2O)_6][Cu(cpdc)_2(H_2O)_2]$ в качестве исходного соединения, что позволило получить гетерометаллические координационные полимеры с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты в составе.

III.1. Координационные полимеры Zn^{II}

Таблица 1.2 – Полученные и структурно охарактеризованные соединения цинка(II) **1.2–18.2** (указаны выбор исходной соли, формула, размерность упаковки и тип топологической сетки)

№	Анион в исходной соли Zn^{II}	Формула соединения	Размерность упаковки	Тип топологической сетки
1.2	OAc^- или NO_3^-	$[Zn_2(H_2O)_2(4,4'-bipy)(Me_2mal)_2]_n$	3D	ins
2.2	OAc^-	$[Zn_2(H_2O)_2(4,4'-bipy)(Amal)_2]_n$	3D	ins
3.2	OAc^-	$[Zn_2(H_2O)_2(bpe)(Amal)_2]_n$	3D	ins
4.2	OAc^- или NO_3^-	$\{[Zn(bpa)(Me_2mal)] \cdot H_2O\}_n$	3D	zst
5.2	OAc^-	$\{[Zn(bpe)(Me_2mal)] \cdot H_2O\}_n$	3D	zst
6.2	OAc^- или	$\{[Zn(bpa)(Et_2mal)] \cdot 0.38H_2O\}_n$	3D	igc1

	NO_3^-			
7.2	OAc^-	$\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{Et}_2\text{mal})] \cdot 0.25\text{bpe}\}_n$	3D	zst
8.2	NO_3^-	$[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{HMe}_2\text{mal})_2]_n$	1D	2C1
9.2	NO_3^-	$\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'-\text{bipy})](\text{HEt}_2\text{mal})_2 \cdot (4,4'-\text{bipy}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	1D	2C1
10.2	OAc^-	$\{[\text{Zn}(4,4'-\text{bipy})_{1.5}(\text{Et}_2\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	2D	hcb
11.2	NO_3^-	$\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(4,4'-\text{bipy})(\text{Et}_2\text{mal})] \cdot 0.5\text{EtOH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D	sql
12.2	SO_4^{2-}	$\{[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'-\text{bipy})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D	bey
13.2	NO_3^-	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2](\text{HEt}_2\text{mal})_2$	0D	
14.2	OAc^-	$\{[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{cbdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	3D	zst
15.2	NO_3^-	$\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{cbdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	3D	zst
16.2	OAc^-	$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})(\text{cbdc})_2]_n$	3D	ins
17.2	OAc^-	$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'-\text{bipy})(\text{Bumal})_2]_n$	2D	cpr
18.2	OAc^-	$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpa})(\text{Bumal})_2]_n$	3D	ins

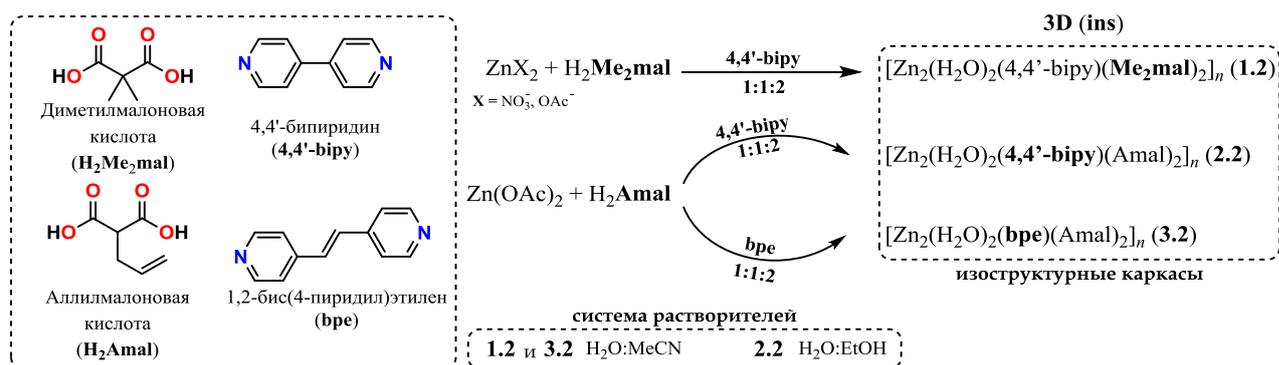


Схема 1.2 – Синтез координационных полимеров цинка каркасной структуры **ins** с анионами диметилмалоновой (**1.2**) и аллилмалоновой (**2.2** и **3.2**) кислот.

Обнаружено, что реакция ацетата или нитрата цинка(II) с диметилмалоновой кислотой ($\text{H}_2\text{Me}_2\text{mal}$) в присутствии 4,4'-бипиридина (4,4'-bipy) в соотношении 1:1:2 в водно-ацетонитрильной среде приводит к образованию $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'-\text{bipy})(\text{Me}_2\text{mal})_2]_n$ (**1.2**), который представляет собой 3D-координационный полимер (рис. 1.2, схема 1.2) (здесь и далее при возможности синтеза соединения из двух разных исходных солей, в экспериментальной части приведена методика синтеза, в результате которой соответствующий координационный полимер получался с большим выходом).

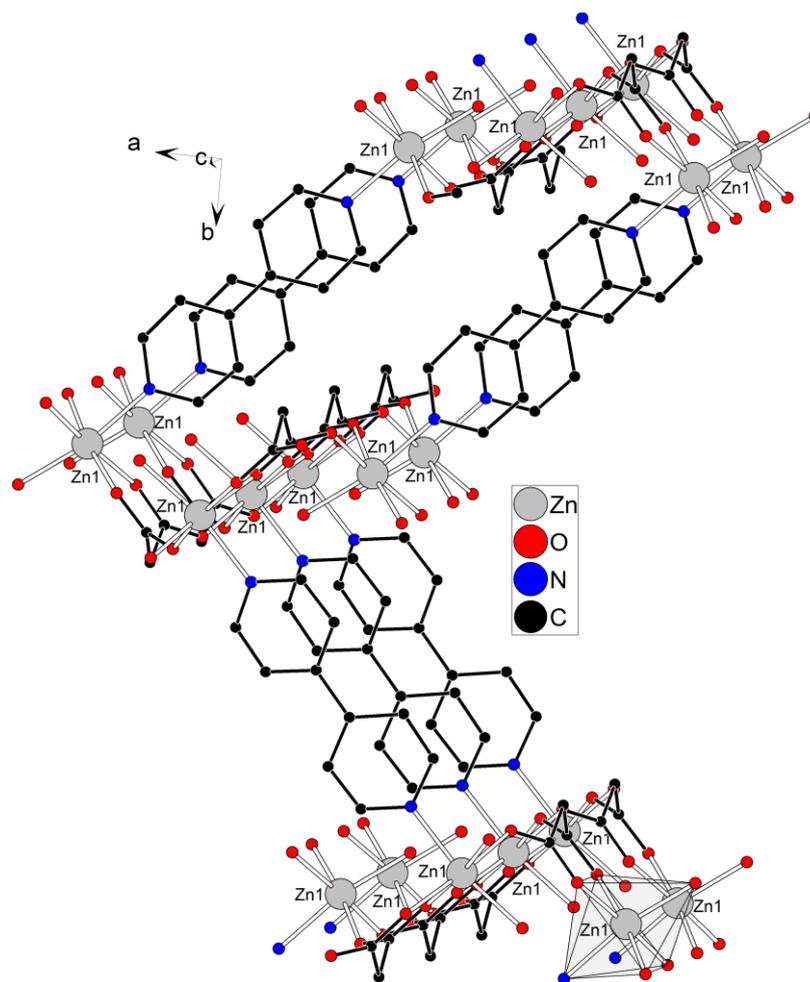


Рисунок 1.2 – Фрагмент каркаса координационного полимера $[Zn_2(H_2O)_2(4,4'$ - $bipy)(Me_2mal)_2]_n$ (**1.2**) (метильные заместители при анионах кислоты и атомы водорода не показаны).

Координационный полимер **1.2** обладает типом топологической сетки **ins** (рис. 2.2). Среди 13 ранее известных полимерных малонатов цинка(II) с 4,4'-бипиридином и его аналогами и архитектурой **ins** описано только два комплекса [70,100], имеющие схожее кристаллическое строение. В **1.2** атомы цинка(II) находятся в октаэдрическом окружении (хромофор $ZnNO_5$) (рис. 3.2). Одно координационное место металлоцентра занимает атом кислорода координированной молекулы воды ($Zn-O$ 2.095(3) Å). Остальные четыре координационных места принадлежат атомам кислорода трех дианионов кислоты, которые вместе с атомами металла участвуют в образовании слоя. Один диметилмалонат-дианион координируется к атому металла с образованием шестичленного хелатного цикла ($Zn-O$ 2.076(2) Å; $\angle O-Zn-O$ 84.61(13)). С двумя соседними атомами металла анион связывается через атомы кислорода, не участвующими в образовании хелатного цикла ($Zn-O$ 2.076(2)-2.106(2) Å)

(рис. 3.2.). Молекулы 4,4'-бипиридина координируются к двум атомам цинка(II) соседних слоев, достраивая полимер до каркасной структуры ($Zn-N$ 2.149(4) Å) (рис. 1.2).

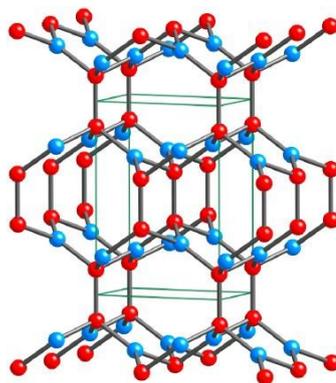


Рисунок 2.2 – Схематическое строение топологической сетки **ins** по данным базы Структурного ресурса ретикулярной химии (RCSR).

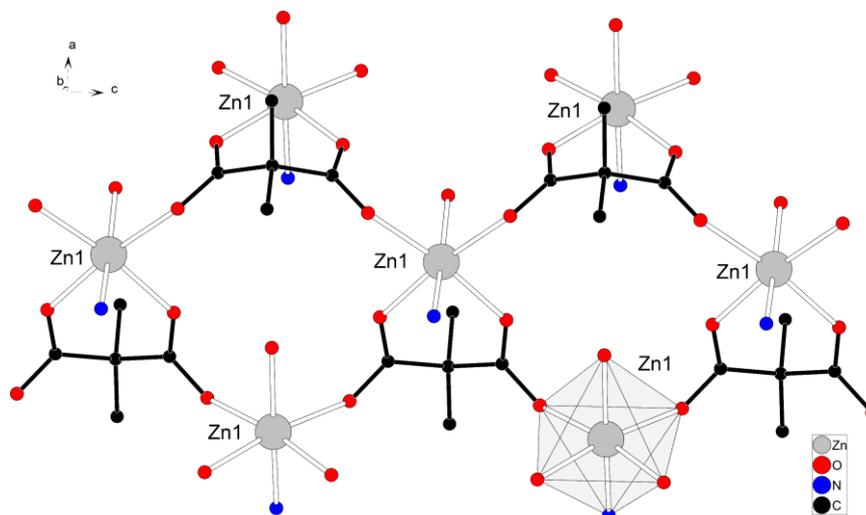


Рисунок 3.2 – Фрагмент слоя $[Zn_2(H_2O)_2(4,4'-bipy)(Me_2mal)_2]_n$ (**1.2**) (атомы водорода не показаны).

Использование аллилмалоновой кислоты (H_2Amal) в синтезе с 4,4'-бипиридином и ацетатом цинка в водно-этанольной среде приводит к образованию каркасного полимера $[Zn_2(H_2O)_2(4,4'-bipy)(Amal)_2]_n$ (**2.2**) с наблюдаемым у **1.2** типом топологической сетки **ins**. Замена диметилмалоновой кислоты на аллилмалоновую не оказывает значительного влияния на строение полимера, даже при увеличении стерической протяженности заместителя в анионе замещенной малоновой кислоты ($Zn-O$ 2.0865(19)-2.1120(18) Å; $Zn-O(H_2O)$ 2.1177(17) Å; $Zn-N$ 2.161(2) Å). Однако, введение аллилмалоновой кислоты в полимер с топологической решеткой

ins позволяет проанализировать расстояние между возможными реакционными центрами, так, расстояние между аллильными группами и N-донорным лигандом составляет 4.6 Å (рис.4.2).

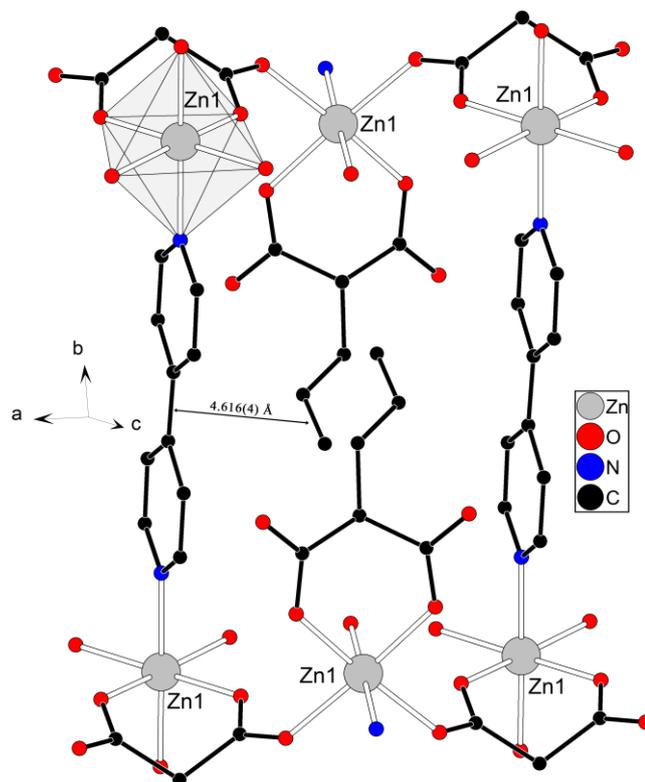


Рисунок 4.2 – Изображение фрагмента трехмерного каркаса в соединении $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{Amal})_2]_n$ (**2.2**) (атомы водорода и часть аллильных заместителей не показаны).

Замена 4,4'-бипиридина на протяженный фотоактивный N-донорный лиганд 1,2-бис(4-пиридил)этилен (bpe) позволяет получать каркасный координационный полимер $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})(\text{Amal})_2]_n$ (**3.2**), в котором координационный полиэдр цинка(II) также имеет октаэдрическую геометрию (рис. 5.2, схема 1.2). Молекула воды координируется монодентатно ($\text{Zn}-\text{O}$ 2.1245(10) Å), анион образует хелатный цикл с атомом металла ($\text{Zn}-\text{O}$ 2.0873(10)-2.1032(11) Å; $\angle \text{O}-\text{Zn}-\text{O}$ 86.19(4)°). Молекула bpe проявляет мостиковую функцию и связывает два атома цинка(II) ($\text{Zn}-\text{N}$ 2.1525(12) Å). Атомы цинка(II), анионы кислот и молекулы воды образуют гофрированные слои с расстояниями $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$, равными 5.3106(4)-7.1598(5) Å. Молекулы bpe расположены на расстоянии >7 Å друг от друга, поэтому они не могут подвергаться фотодимеризации при облучении. Однако, в данном координационном полимере присутствуют анионы аллилмалоновой кислоты и молекулы bpe, которые находятся в реакционноспособных положениях (расстояние между двойными связями 3.957(3) Å) для возникновения *кросс*-фотоциклоприсоединения (см. раздел III.5).

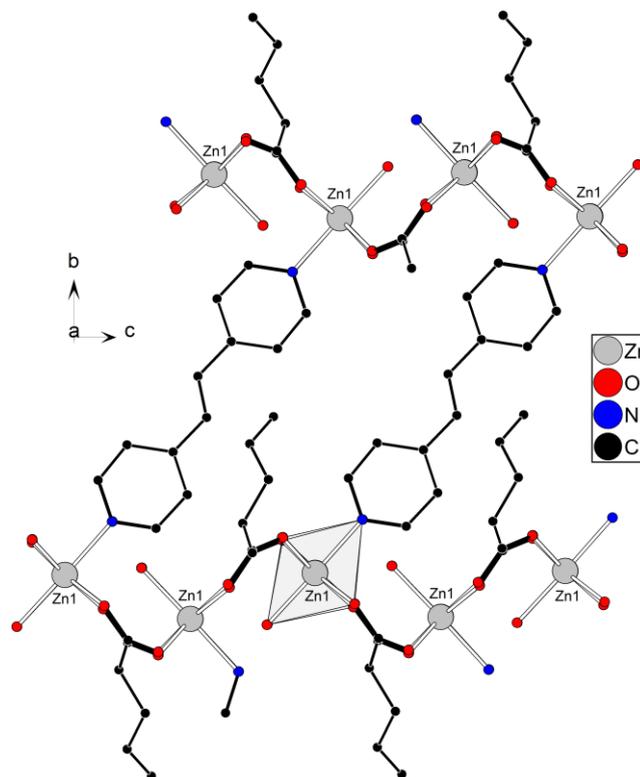


Рисунок 5.2 – Фрагмент каркаса $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})(\text{Amal})_2]_n$ (**3.2**) вдоль кристаллографической оси *a* (атомы водорода не показаны).

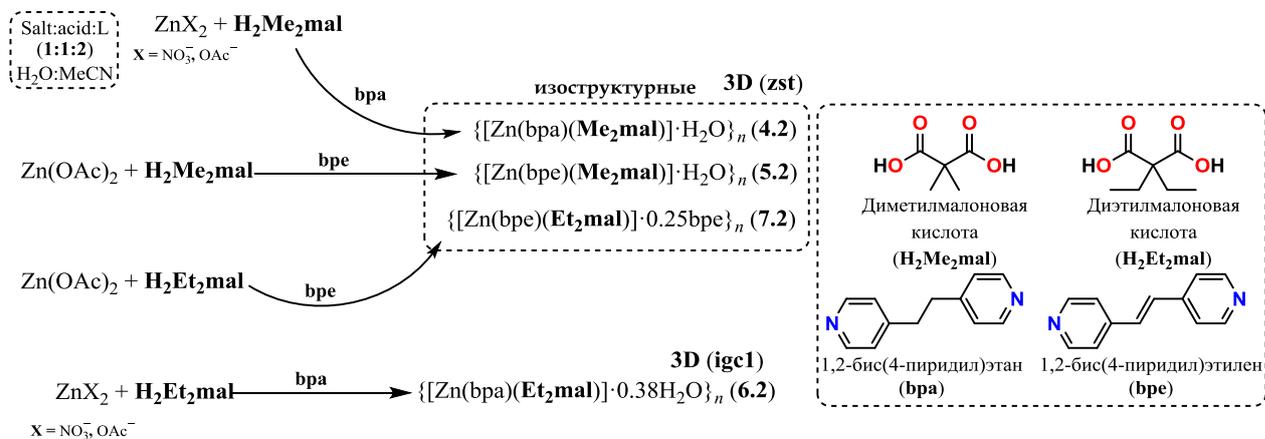


Схема 2.2 – Синтез координационных полимеров цинка каркасной структуры **zst** и **igc1** с анионами диметилмалоновой (**4.2** и **5.2**) и диэтилмалоновой (**6.2** и **7.2**) кислот.

Для диметилмалоновой кислоты при сохранении условий синтеза и соотношения исходных веществ как в **1** и использовании в качестве N-донорного лиганда 1,2-бис(пиридил)этана (bpa) был синтезирован координационный полимер $\{\text{[Zn}(\text{bpa})(\text{Me}_2\text{mal})\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4.2**) (рис. 6.2, схема 2.2), в котором атомы цинка(II) находятся в искаженном тетраэдрическом окружении (хромофор ZnO_2N_2). В **4.2** реализуется трехмерная

архитектура с топологической сеткой **zst**. Строение полимера можно рассматривать как параллельно упакованные зигзагообразных цепи $\{ZnMe_2mal\}_n$ ($Zn-O$ 1.968(2)-1.974(2) Å), в которых не наблюдается образование хелатных фрагментов, и связывание вдоль одной кристаллографической оси реализуется посредством мостиковой бисмонодентатной координации дианионов (рис. 7.2). Такие цепи соединяются с соседними четырьмя аналогичными цепями за счет нейтральных мостиковых N-донорных лигандов bpa ($Zn-N$ 2.015(2)-2.032(2) Å), причем, каждый атом цинка(II) координирует по два атома азота двух молекул bpa. Сольватные молекулы воды в **4.2** расположены в порах между соседними цепями (рис. 8.2).

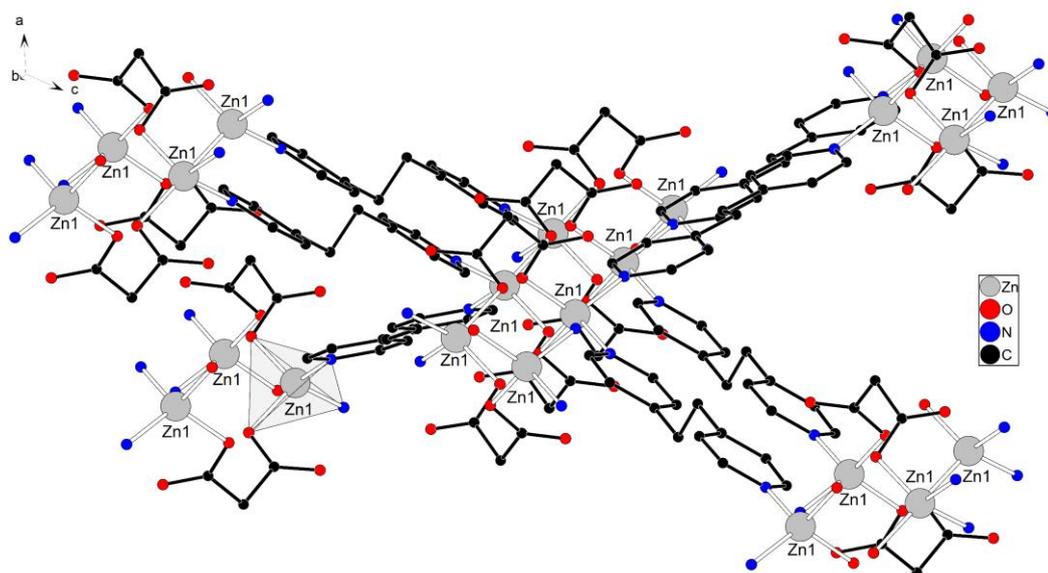


Рисунок 6.2 – Строение фрагмента каркаса координационного полимера $\{[Zn(bpa)(Me_2mal)] \cdot H_2O\}_n$ (**4.2**) (метильные заместители, сольватные молекулы воды и атомы водорода не показаны).

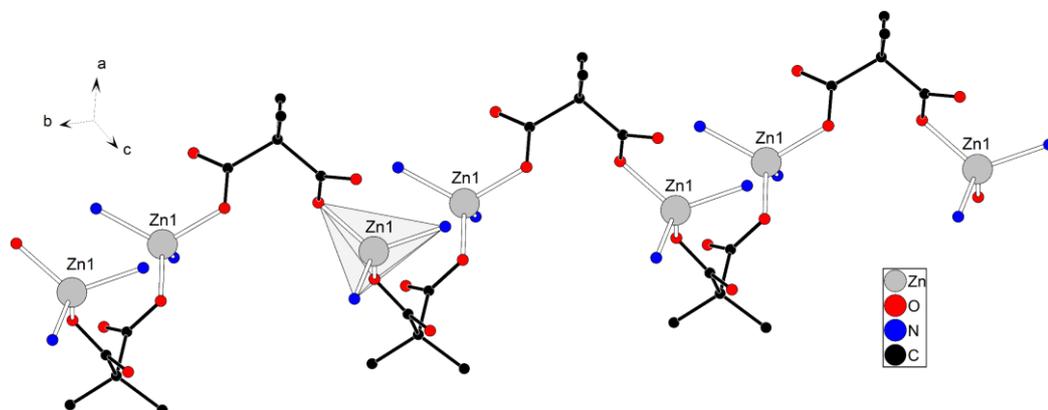


Рисунок 7.2 – Фрагмент цепи в $\{[Zn(bpa)(Me_2mal)] \cdot H_2O\}_n$ (**4.2**) (атомы водорода не показаны).

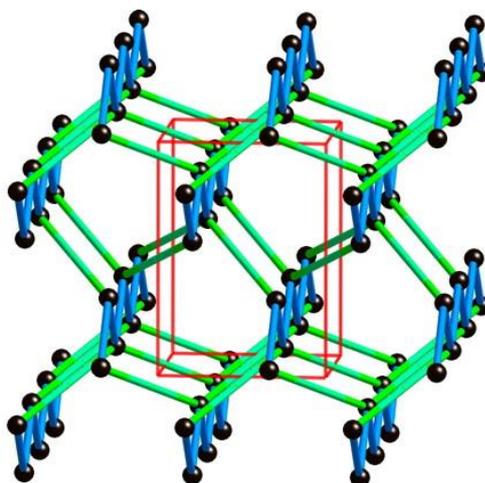


Рисунок 8.2 – Схематическое строение топологической сетки **zst** по данным базы Структурного ресурса ретикулярной химии (RCSR).

При замене 1,2-бис(пиридил)этана на 1,2-бис(пиридил)этилен (bpe) в реакции с ацетатом цинка(II) в качестве исходной соли, образуется $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5.2**), который представляет собой изоструктурное **4.2** соединение с аналогичной трехмерной топологической сетью **zst**. В данном полимере анионы диметилмалоновой кислоты фиксируют расстояние между атомами цинка(II) внутри цепей $\{\text{ZnMe}_2\text{mal}\}_n$ равным 5.8 Å (Zn–O 1.9684(19)-1.9832(19) Å). Расстояние 13.3 Å между цепями определяется длиной нейтрального связующего лиганда bpe (Zn–N 2.027(2)-2.032(2) Å). Несмотря на то, что в структуре **5.2** у мостиковых лигандов bpe отсутствует параллельная ориентация, это обеспечивает их достаточно плотную упаковку, и не мешает протеканию реакции твердофазного [2+2]-фотоциклоприсоединения (см. раздел III.5).

Реакция ацетата или нитрата цинка(II) с диэтилмалоновой кислотой ($\text{H}_2\text{Et}_2\text{mal}$) в присутствии 1,2-бис(пиридил)этана (bpa) в соотношении 1:1:2 приводит к образованию $\{[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{Et}_2\text{mal})] \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**6.2**) каркасной структуры схожего строения с **4.2** и **5.2**. В данном соединении также обнаружены параллельные зигзагообразные $\{\text{ZnEt}_2\text{mal}\}_n$ цепочки (Zn–O 1.926(5)-1.941(6) Å) с расстоянием между атомами цинка(II) равным 5.4 Å, которые соединены мостиковыми лигандами bpa (Zn–N 2.003(6)-2.024(5) Å), однако расположение молекул bpa в топологической сетке отличается от расположения при топологии **zst** (рис. 9.2). Тем самым, в данном координационном полимере показана реализация новой топологической сетки 4-с с точечным символом ($6^5.8$), которая была зарегистрирована в коллекции ToposPro TTD под именем **igc1** (рис. 9.2).

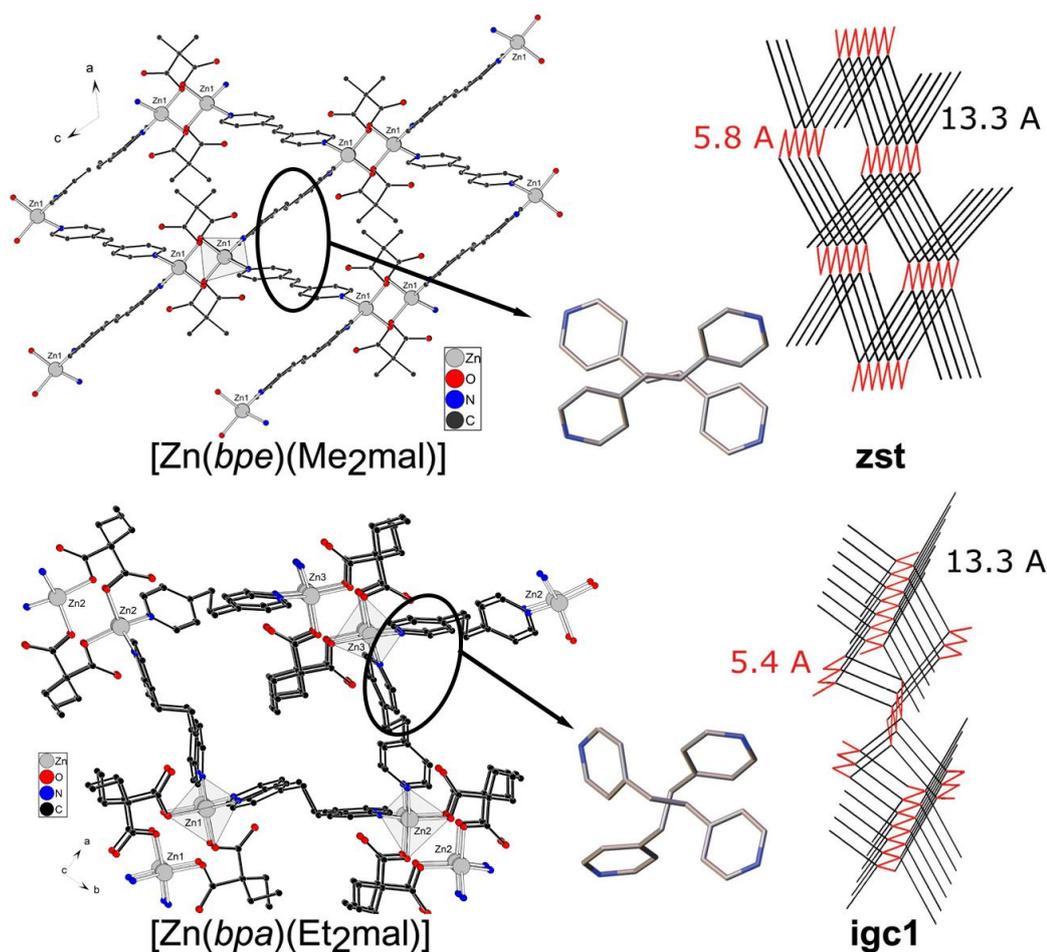


Рисунок 9.2 – Фрагмент упаковки $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5.2**) и $\{[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{Et}_2\text{mal})]\cdot 0.38\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**6.2**) и их сетки (красным цветом показаны анионы кислоты, чёрным – соответствующий N-донорный лиганд, атомы водорода и сольватные молекулы не показаны)

Замена 1,2-бис(4-пиридил)этана (bpa) на 1,2-бис(4-пиридил)этилен (bpe) приводит к образованию координационного полимера $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{Et}_2\text{mal})]\cdot 0.25\text{bpe}\}_n$ (**7.2**) (схема 2.2) но только при использовании ацетата цинка(II) в качестве исходной соли. В данном случае координационный полимер обладает каркасной топологией **zst** и является изоструктурным $\{[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{Me}_2\text{mal})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4.2**). Атомы цинка(II) находятся в тетраэдрическом окружении (хромофор ZnN_2O_2) с мостиковыми $\text{Et}_2\text{mal}^{2-}$ ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.954(3)-1.958(4) Å) и bpe ($\text{Zn}-\text{N}$ 2.020(3)-2.026(4) Å). У соединения **7.2** в отличие от **6.2**, сольватными молекулами выступают некоординированные молекулы N-донорного лиганда.

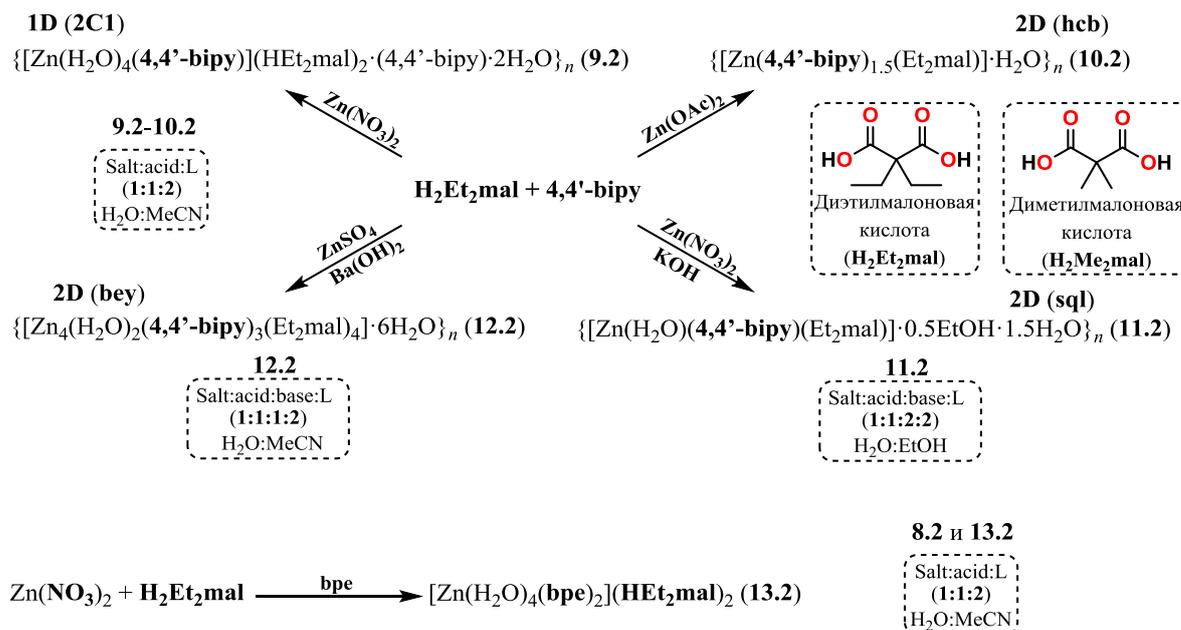
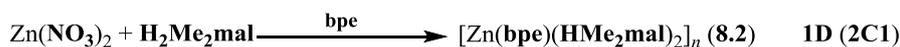


Схема 3.2 – Синтез координационных полимеров цинка цепочечной архитектуры и слоистых полимеров с анионами диметилмалоновой (8.2) и диэтилмалоновой (9.2-13.2) кислот.

Использование в качестве исходной соли нитрата цинка(II) с диметилмалоновой кислотой ($\text{H}_2\text{Me}_2\text{mal}$) приводит к образованию линейного координационного полимера $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{HMe}_2\text{mal})_2]_n$ (8.2) (рис. 10.2, схема 3.2), в составе которого присутствует протонированный анион диметилмалоновой кислоты. В данном случае только N-донорный лиганд выступает в качестве мостикового лиганда ($\text{Zn}-\text{N}$ 2.0410(12) Å), в то время как анион монодентатно координируется на атом металла ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.9802(11) Å).

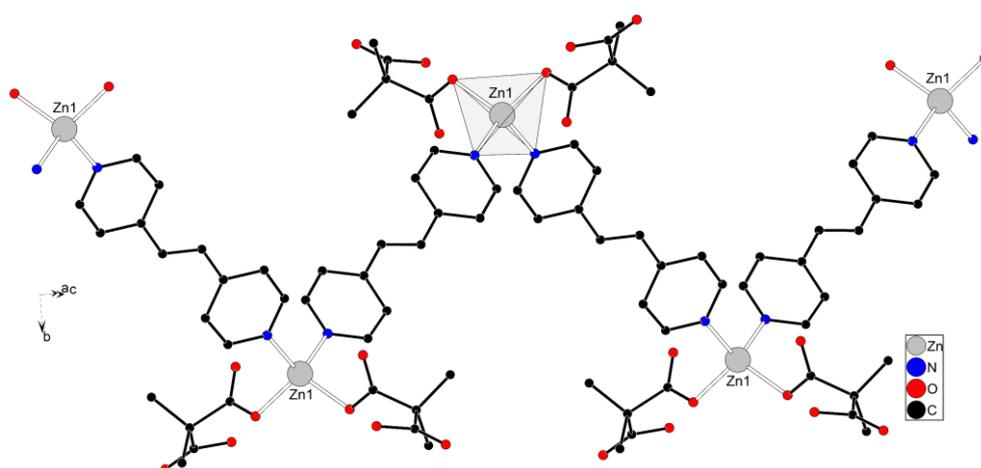


Рисунок 10.2 – Фрагмент полимерной цепи $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{HMe}_2\text{mal})_2]_n$ (8.2) (атомы водорода не показаны).

Использование нитрата цинка(II) уже в случае с диэтилмалоновой кислотой и 4,4'-бипиридином в соотношении 1:1:2 в системе вода-ацетонитрил приводит к образованию координационного полимера $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})](\text{HEt}_2\text{mal})_2 \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9.2**) (рис. 11.2, схема 3.2). В **9.2** формируется линейная цепочечная структура, в которой атомы цинка находятся в октаэдрическом окружении, построенном из четырех атомов кислорода координированных молекул воды ($\text{Zn}-\text{O}$ 2.1040(7)-2.1072(7) Å) и двух атомов азота N-донорных лигандов ($\text{Zn}-\text{N}$ 2.1416(11)-2.1639(10) Å). Здесь связывание в полимерную структуру происходит исключительно за счет мостиковой функции соответствующего N-донорного лиганда, а протонированный анион диэтилмалоновой кислоты выступает как противоион. Кроме того, в **9.2** часть молекул 4,4'-бипиридина присутствует в качестве сольватных молекул.

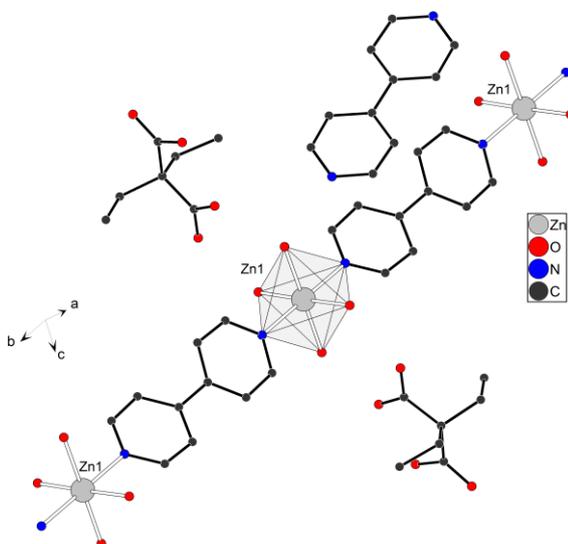


Рисунок 11.2 – Фрагмент цепи $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})](\text{HEt}_2\text{mal})_2 \cdot (4,4'\text{-bipy}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9.2**) (атомы водорода и сольватные молекулы не показаны).

Синтез с использованием диэтилмалоновой кислоты ($\text{H}_2\text{Et}_2\text{mal}$), ацетата цинка(II) и 4,4'-бипиридина в соотношении 1:1:2 в водно-ацетонитрильной среде приводит к образованию слоистого полимера $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_{1.5}(\text{Et}_2\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10.2**) (рис. 12.2, 13.2, схема 3.2). В данном соединении часть молекул 4,4'-бипиридина координирована монодентатно ($\text{Zn}-\text{N}$ 2.0455(19) Å) (рис. 14.2). Диэтилмалонат-анионы соединяют атомы металла в зигзагообразную цепочку ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.9407(16)-1.9683(15) Å) с межметаллоцентровым расстоянием в 5.4 Å и \angle ($\text{Zn}-\text{Zn}-\text{Zn}$) равным 99° (рис. 13.2). Данные цепи связываются молекулами 4,4'-бипиридина в слои с топологией **hcb** ($\text{Zn}-\text{N}$ 2.0407(18) Å) с расстоянием между атомами металла, равным 11.1 Å (рис. 12.2).

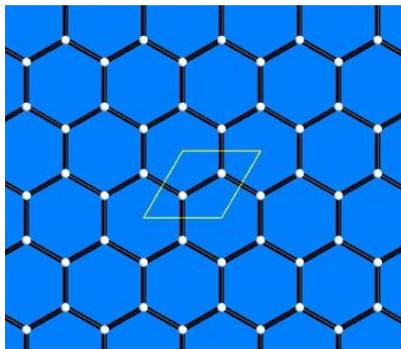


Рисунок 12.2 – Схематическое строение топологической сетки **hcb** по данным базы Структурного ресурса ретикулярной химии (RCSR).

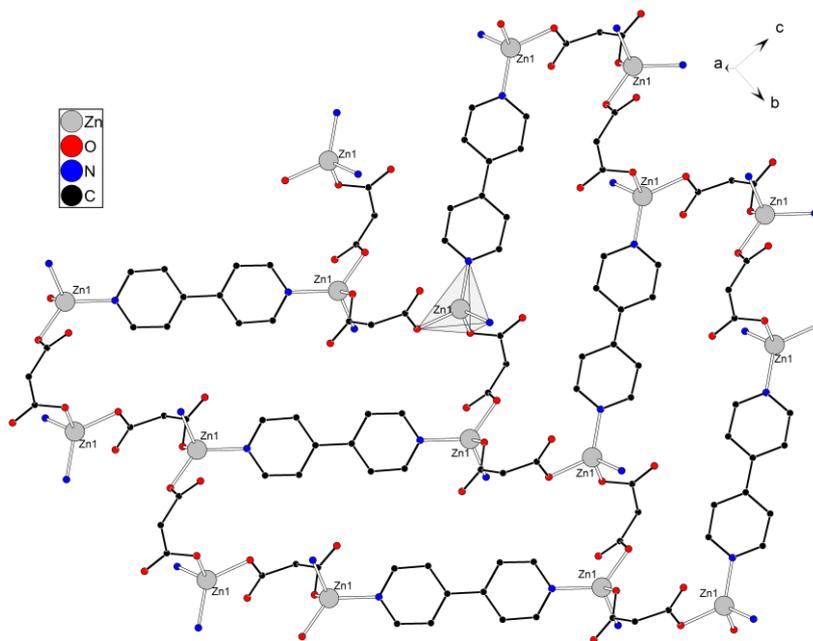


Рисунок 13.2 – Фрагмент слоя $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_{1.5}(\text{Et}_2\text{mal})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10.2**) (атомы водорода, этильные заместители и часть выходящих из плоскости N-донорных лигандов и не показаны).

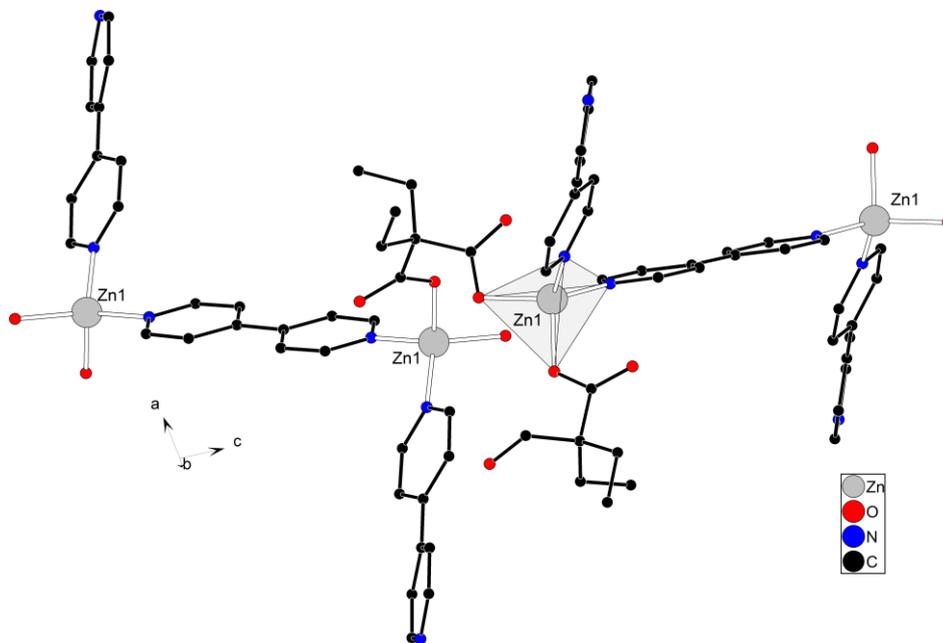


Рисунок 14.2 – Фрагмент цепи координационного полимера $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_{1.5}(\text{Et}_2\text{mal})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10.2**) вдоль кристаллографической оси *b* (атомы водорода и сольватные молекулы не показаны).

Введение гидроксида калия для депротонирования кислоты *in situ*, и последующее использование калиевой соли диэтилмалоновой кислоты в синтезе в водно-этанольной системе приводит к получению координационного полимера $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bipy})(\text{Et}_2\text{mal})]\cdot 0.5\text{EtOH}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11.2**) (рис.15.2, схема 3.2). Данный полимер имеет слоистую структуру с топологической сеткой **sql** (рис.16.2), которая ранее среди малонатных комплексов цинка(II) была обнаружена лишь у одного координационного полимера $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})(\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ [62]. В элементарной ячейке **11.2** содержится два типа атомов цинка, один анион кислоты, молекула 4,4'-бипиридина, координированная атомом Zn2 молекула воды, две сольватных молекулы воды (одна с полной, другая с половинной заселенностью) и наполовину заселенная молекула этанола. Дикарбоксилат-анион является здесь хелатно-мостиковым лигандом ($\angle \text{O}-\text{Zn}-\text{O}$ 88.84(9)-91.16(9)°), координированным через два атома кислорода к атому Zn1 и через третий атом O – к атому Zn2. Атомы цинка(II) образуют координационные полиэдры ZnO_4N_2 в виде искаженного октаэдра, сформированного атомами азота молекул бипиридина ($\text{Zn}-\text{N}$ 2.155(2)-2.224(2) Å) и четырьмя атомами кислорода двух хелатных Et_2mal -анионов (Zn1) ($\text{Zn}-\text{O}$ 2.026(2)-2.030(2) Å) для Zn1 или двумя молекулами воды ($\text{Zn}-\text{O}$ 2.151(2) Å) и двумя атомами кислорода от Et_2mal -анионов (Zn2) ($\text{Zn}-\text{O}$ 2.155(2) Å)) для Zn2.

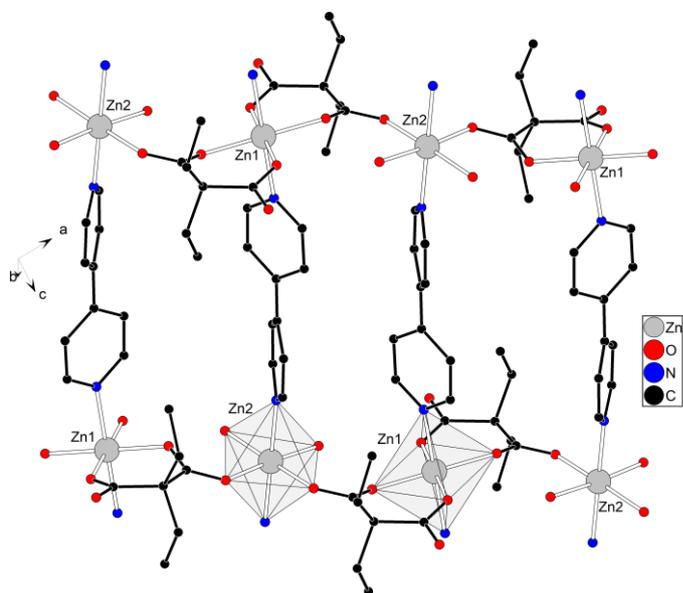


Рисунок 15.2 – Фрагмент слоя $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bipy})(\text{Et}_2\text{mal})]\cdot 0.5\text{EtOH}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11.2**) (атомы водорода и сольватные молекулы не показаны).

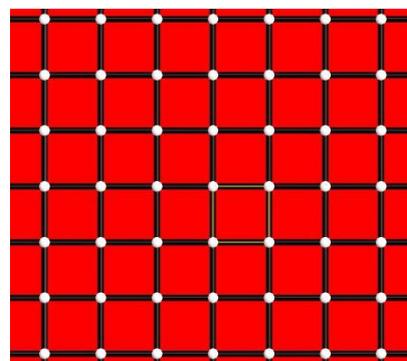


Рисунок 16.2 – Схематическое строение топологической сетки **sql** по данным базы Структурного ресурса ретикулярной химии (RCSR).

Синтез координационного полимера из полученной *in situ* бариевой соли диэтилмалоновой кислоты с сульфатом цинка(II) и 4,4'-бипиридином в водно-ацетонитрильной среде также приводит к получению слоистого полимера – $\{[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**12.2**) (рис. 17.2). Стоит отметить, что в **12.2** реализуется топология **bey**, которая выступает производной от топологической сетки **sql** (реализуется в **11.2**), которая ранее не наблюдалась для координационных полимеров цинка(II) (рис. 18.2). Независимая часть ячейки в **12.2** содержит по два атома цинка(II) и $\text{Et}_2\text{mal}^{2-}$ -аниона, полторы молекулы 4,4'-бипиридина, одну координированную и три некоординированных молекулы воды. Один из Et_2mal -анионов – хелатный, а другой – хелатно-мостиковый, которые используют для координации, соответственно, два и четыре своих атома O. Атом Zn1 имеет координационный полиэдр состава ZnO_4N в виде искаженной квадратной пирамиды, с атомом N в вершине и атомом металла, на $0.414(2)$ Å выходящим из плоскости, образованной атомами кислорода ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.955(4)-2.037(4) Å; $\text{Zn}-\text{N}$ 2.061(5) Å). Координационный полиэдр атома Zn2 – искаженный октаэдр (хромофор ZnO_4N_2) ($\text{Zn}-\text{N}$ 2.132(5)-2.173(5) Å), сформированный атомом кислорода молекулы воды ($\text{Zn}-\text{O}$ 2.059(4) Å), двумя и одним атомом O двух разных Et_2mal -анионов ($\text{Zn}-\text{O}$ 2.020(4)-2.357(4) Å). Для пентакоординированного атома цинка соответствующие длины координационных связей заметно короче, чем для гексакоординированного.

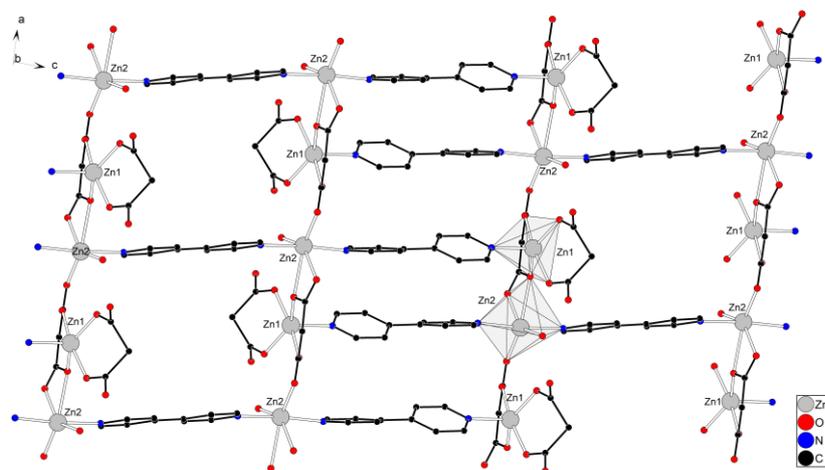


Рисунок 17.2 – Фрагмент слоя $\{[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**12.2**) (атомы водорода и сольватные молекулы не показаны).

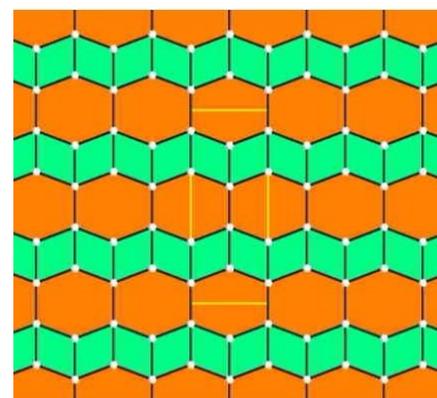


Рисунок 18.2 – Схематическое строение топологической сети **bey** по данным базы Структурного ресурса ретикулярной химии (RCSR).

Получено 3 новых полимера цинка(II) с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (схема 4.2). При взаимодействии ацетата цинка(II) с избытком циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты и соответствующим мостиковым N-донорным лигандом (4,4'-бипиридин и 1,2-бис(4-пиридил)этан) в соотношении 1:2:1 образуются описанные в литературе изоструктурные координационные полимеры $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{cbdc})_2]_n$ и $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpa})(\text{cbdc})_2]_n$ (в CCDC приведены в виде Private communication под шифрами IHEFIM01 и YAMYIX, соответственно). Использование избытка N-донорного лиганда вместо избытка кислоты, кардинально влияет на строение образующегося продукта. В случае соединений с bpa образуется каркасный полимер $\{[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{cbdc})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**14.2**) с топологической сеткой **zst**. Необходимо отметить, что среди циклобутан-1,1-дикарбоксилатов цинка(II) ранее были известны только каркасные полимеры с топологической подсетью **ins** [70, 101, CCDC № 944988, 944992].

Координационный полимер каркасной структуры $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{cbdc})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**15.2**) (рис. 20.2) образуется при использовании избытка циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты в реакции из нитрата цинка(II) и bpe при соотношении $\text{H}_2\text{cbdc} : \text{Zn}^{2+} : \text{bpe} = 2:1:1$, соответственно, с использованием воды и ацетонитрила в качестве растворителей в реакции медленной диффузии. Кристаллизуется полимер с топологией **zst**. Атомы цинка(II) находятся в тетраэдрическом окружении (хромофор ZnN_2O_2). Циклобутан-1,1-дикарбоксилатные анионы в **15.2** действуют как мостиковые бидентатные лиганды. Фрагменты $\{\text{Zn}(\text{cbdc})^{2-}\}_n$ образуют параллельные цепи, которые соединены лигандами bpe в каркас. Молекулы воды занимают поры этого каркаса и участвуют в образовании связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Межцентроидное расстояние между двумя молекулами bpe в **15.2** составляет 4.28 Å, угол между олефиновыми фрагментами 29°, что делает его возможным кандидатом для проведения реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (см. раздел III.5).

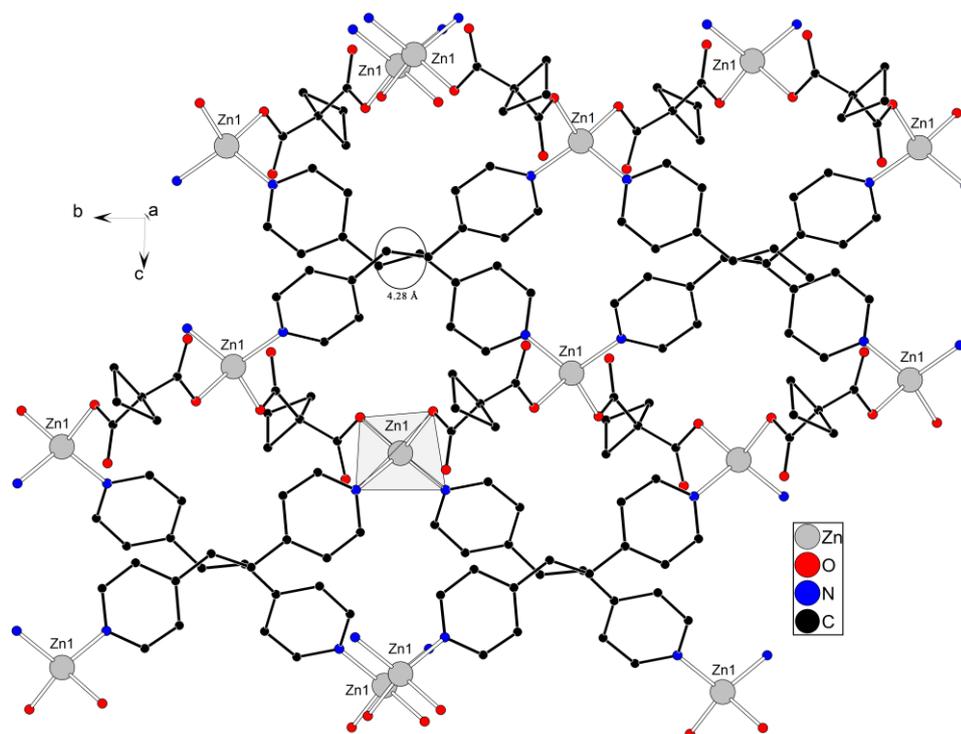


Рисунок 20.2 – Фрагмент каркаса полимера $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{cbdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**15.2**) вдоль кристаллографической оси *a* (атомы водорода и сольватные молекулы не показаны).

При замене нитрата на ацетат цинка(II) в идентичных реакционных условиях образуется смесь полимеров **15.2** и $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})(\text{cbdc})_2]_n$ (**16.2**) в соотношении 0.88:0.12 (схема 4.2). В случае **16.2** атом цинка(II) находится в октаэдрическом окружении (хромофор ZnNO_5), сформированном атомами кислорода анионов кислоты и молекул воды, а также атомом азота bpe. Слои, состоящие из звеньев $\{\text{Zn}(\text{cbdc})\}$, связываются друг с другом молекулами bpe, формируя каркасный координационный полимер, образуя топологическую сеть **ins**. В этом комплексе олефиновые фрагменты bpe находятся на расстояниях $> 7.47 \text{ \AA}$ и циклобутильные заместители располагаются между молекулами bpe ($\sim 4.03 \text{ \AA}$) таким образом, что дополнительно затрудняет возникновение фотореакций (рис. 21.2).

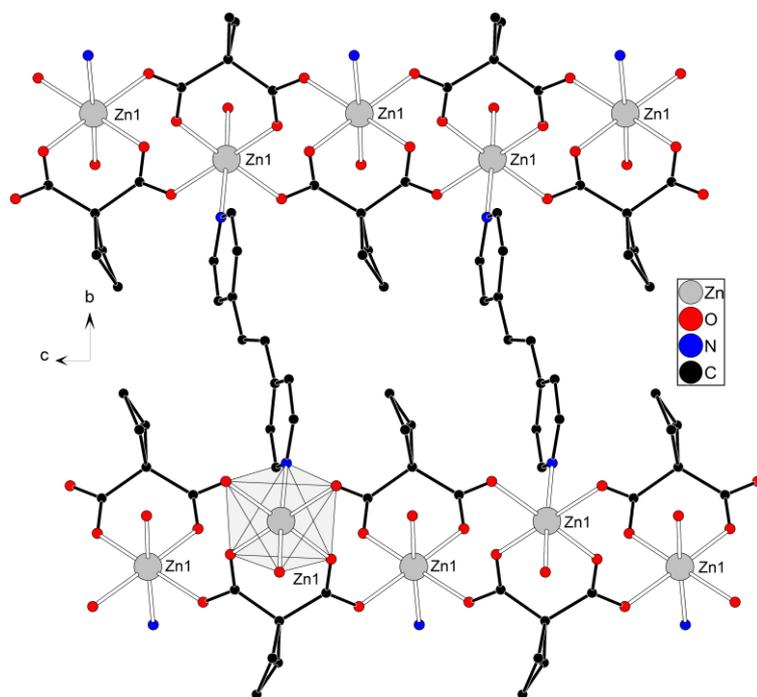


Рисунок 21.2 – Фрагмент $[Zn_2(H_2O)_2(bpe)(cbdc)]_n$ (**16.2**) вдоль кристаллографической оси *a* (атомы водорода не показаны).

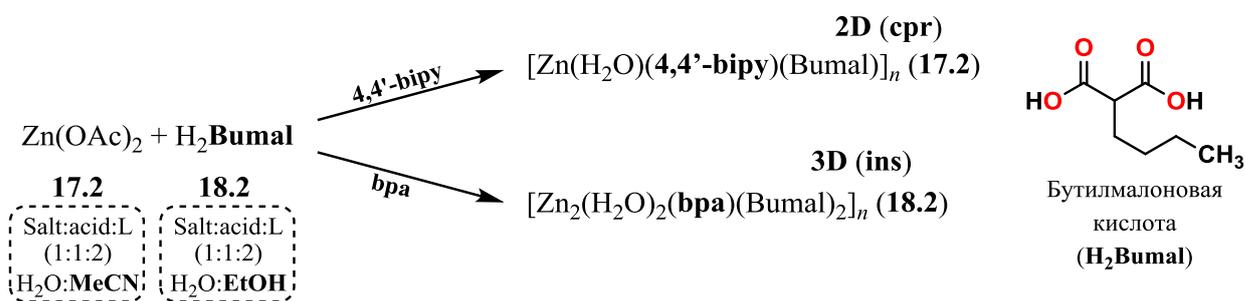


Схема 5.2 – Синтез координационных полимеров цинка(II) **17.2** и **18.2** с анионами бутилмалоновой кислоты в составе.

Ранее не было описано координационных полимеров цинка(II) с анионами бутилмалоновой кислоты и мостиковыми N-донорными лигандами. В процессе работы было синтезировано два новых соединения $[Zn(H_2O)(4,4'-bipy)(Bumal)]_n$ (**17.2**) и $[Zn_2(H_2O)_2(bpa)(Bumal)_2]_n$ (**18.2**). В случае координационного полимера **18.2** реализуется каркасная архитектура с топологической сетью **ins**. Данный полимер образуется при взаимодействии ацетата цинка(II) с бутилмалоновой кислотой и двумя эквивалентами bpa в водно-этанольной среде. Замена bpa на 4,4'-bipy в водно-ацетонитрильной среде и при использовании ацетата цинка(II), 4,4'-бипиридина и двух эквивалентов бутилмалоновой кислоты образуется

координационный полимер **17.1** слоистой структуры с топологической сеткой **срг** (рис. 22.2 и 23.2).

Строение координационного полимера **17.2** можно описать, как несвязанные между собой слои $\{Zn-Butmal\}_n$. Состав и строение координационного полиэдра в структуре характерно для каркасных полимеров с топологией **ins**, где на атом металла координируется по одной молекуле воды ($Zn-O$ 2.115(2) Å) и один атом азота N-донорного лиганда, а еще четыре координационных места заняты атомами кислорода трех соседних бутилмалонатных анионов ($Zn-O$ 2.096(2)-2.110(2) Å; ($\angle O-Zn-O$ 84.97(9)°). Отличительной особенностью строения **17.2** является нехарактерное поведение N-донорного лиганда, который монодентатно координирован к атомам цинка и не проявляет мостиковую функцию ($Zn-N$ 2.158(3) Å). Ранее такой тип координации 4,4'-бипиридина был описан для соединения **10.2**.

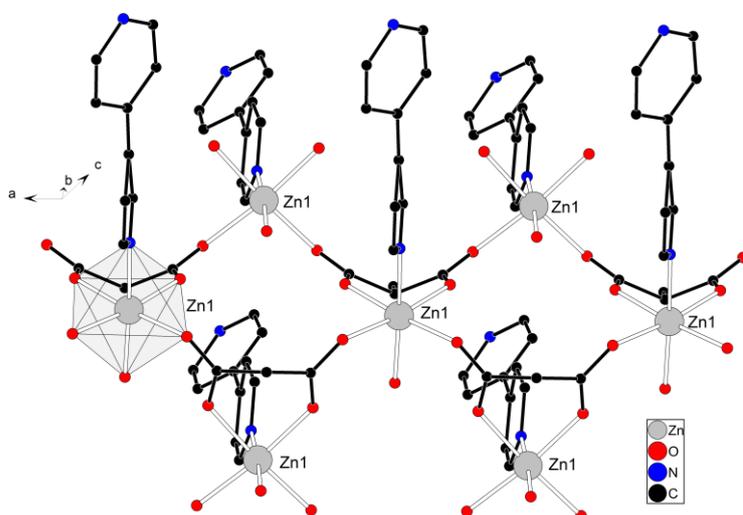


Рисунок 22.2 – Фрагмент слоя в $[Zn(H_2O)(4,4'$ -
bpy)(Bumal)]_n (**17.2**) (атомы водорода и бутильные
заместители не показаны).

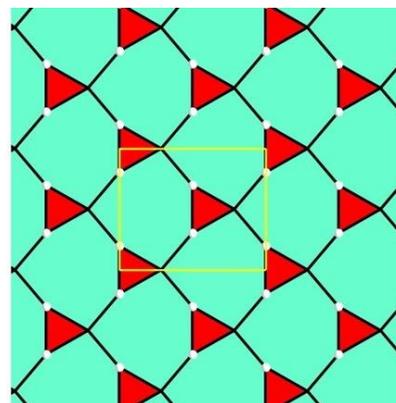


Рисунок 23.2 – Схематическое
строение топологической сети
срг по данным базы
Структурного ресурса
ретикулярной химии (RCSR).

III.2. Координационные полимеры Mn^{II}

Таблица 2.2 – Полученные и структурно охарактеризованные соединения марганца(II) **19.2–25.2** (указаны выбор исходной соли, формула, размерность упаковки и тип топологической сетки)

№	Анион в исходной соли марганца(II)	Формула соединения	Размерность упаковки	Тип топологической сетки
19.2	OAc ⁻ или NO ₃ ⁻	[Mn ₂ (H ₂ O) ₂ (4,4'-bipy)(Me ₂ mal) ₂] _n	3D	ins
20.2	NO ₃ ⁻	[Mn ₂ (H ₂ O) ₂ (bpa)(Me ₂ mal) ₂] _n	3D	ins
21.2	OAc ⁻	[Mn ₂ (H ₂ O) ₂ (bpe)(Me ₂ mal) ₂] _n	3D	ins
22.2	NO ₃ ⁻	[Mn(H ₂ O) ₂ (4,4'-bipy)(HEt ₂ mal) ₂] _n	1D	2C1
23.2	OAc ⁻	[Mn ₂ (H ₂ O) ₂ (4,4'-bipy)(A ₂ mal) ₂] _n	3D	ins
24.2	OAc ⁻	[Mn ₂ (H ₂ O) ₂ (4,4'-bipy)(cbdc) ₂] _n	3D	ins
25.2	OAc ⁻	[Mn ₂ (H ₂ O) ₂ (bpe)(cbdc) ₂] _n	3D	ins

Синтез с использованием водно-ацетонитрильной системы растворителей из нитрата или ацетата марганца(II), диметилмалоновой кислоты и 4,4'-бипиридина в соотношении 1:1:2 приводит к образованию каркасного полимера [Mn₂(H₂O)₂(4,4'-bipy)(Me₂mal)₂]_n (**19.2**). Образующееся соединение обладает строением аналогичным каркасным полимерам цинка(II) с топологией **ins 1.2-3.2, 16.2** и **18.2**. В соединении также наблюдается образование металл-диметилмалонатных слоев, которые связываются в каркасную структуру за счет мостиковых молекул 4,4'-бипиридина (Mn–N 2.279(16)-2.284(16) Å). Координационный полиэдр марганца(II) представляет собой октаэдр (хромофор MnNO₅), который построен аналогично полиэдру в **1.2** – анион кислоты формирует один шестичленный хелатный цикл, а атомы кислорода, участвующие в образовании цикла занимают два координационных места (Mn–O 2.147(18)-2.181(18) Å, ∠ O–Mn–O 81.3(4)-82.2(5)°). Остальные координационные места занимают одна координированная молекула воды (Mn–O 2.206(13)-2.209(13) Å), один атом азота от N-донорного лиганда и два атома кислорода двух соседних анионов кислоты.

Соединение аналогичного строения и архитектуры было синтезировано при замене 4,4'-bipy на bpa в синтезе с использованием нитрата марганца(II). Замена на более протяженный лиганд не приводит к кардинальным изменениям строения каркасного координационного полимера [Mn₂(H₂O)₂(bpa)(Me₂mal)₂]_n (**20.2**). При использовании bpe и ацетата марганца(II) образуется координационный полимер аналогичной структуры [Mn₂(H₂O)₂(bpe)(Me₂mal)₂]_n (**21.2**) (рис. 24.2). Расстояние между фрагментами составляет 7.5 Å, что значительно больше

значения, необходимого для проведения твёрдофазной [2+2]-фотоциклизации, а именно 4.2 Å.
[14]

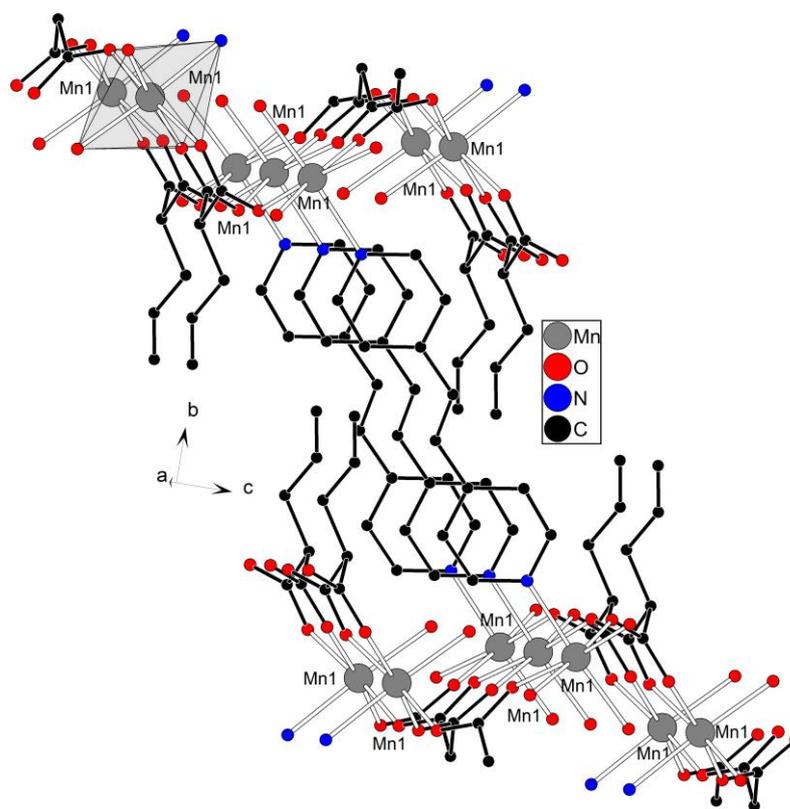


Рисунок 24.2 – Фрагмент каркаса $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})_2]_n$ (**21.2**) (атомы водорода не показаны)

Таблица 3.2 – Основные длины связей и хелатный угол в **20.2** и **21.2**.

	$[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpa})(\text{Me}_2\text{Mal})_2]_n$ (20.2)	$[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})_2]_n$ (21.2)
Длина связи Mn–O($\text{Me}_2\text{mal}^{2-}$), Å	2.163(2)-2.184(2)	2.163(5)-2.191(5)
Длина связи Mn–O(H_2O), Å	2.219(2)	2.221(4)
Длина связи Mn–N, Å	2.284(2)	2.290(5)
Угол $\angle \text{O–Mn–O}$, °	81.84(8)	81.93(17)

Если при использовании нитрата марганца с 4,4'-бипиридином и диметилмалоновой кислотой образовывался каркасный полимер, то при замене кислоты на диэтилмалоновую в идентичных условиях синтеза был получен линейный полимер $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{HEt}_2\text{Mal})_2]_n$ (**22.2**) (рис. 25.2) Протонированные по одной из двух карбоксильных групп анионы диэтилмалоновой кислоты координируются на атом марганца(II) монодентатно (Mn–O

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

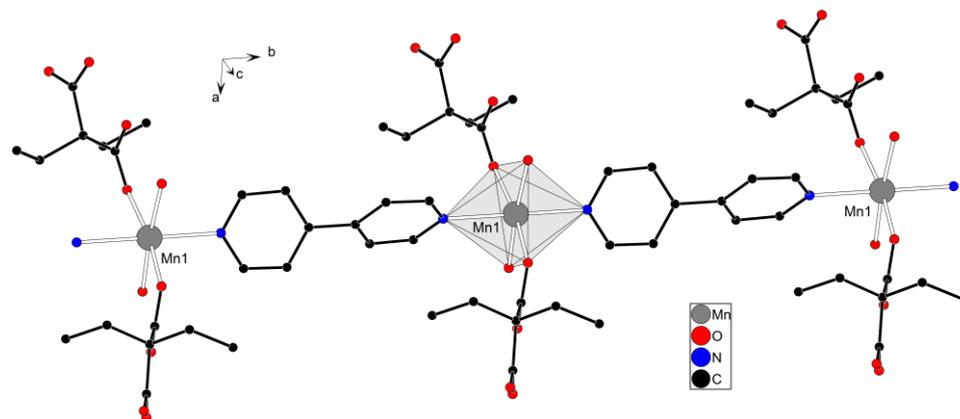


Рисунок 25.2 – Фрагмент цепочки $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{HEt}_2\text{Mal})_2]_n$ (22.2), атомы водорода не показаны.

Синтез из ацетата марганца(II) в аналогичных условиях с использованием аллилмалоновой и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты приводит к образованию каркасных полимеров $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{Amal})_2]_n$ (23.2), $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{cbdc})_2]_n$ (24.2) с анионами аллилмалоновой и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислот, соответственно. С последней также, было синтезировано соединение в составе которого вместо 4,4'-бипиридина был 1,2-бис(4-пиридил)этилен – $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})(\text{cbdc})_2]_n$ (25.2). Все образующиеся соединения были получены из одинаковой системы растворителей и соотношением между исходными реагентами. Координационные полимеры обладают идентичным типом топлогической сетки *ins*, что является типичным для малонатов марганца(II), поскольку известно всего два соединения не каркасного строения, которое наблюдается для соединений 19.2-21.2, 23.2-25.2 и описанных в литературе [77, 139].

Таблица 4.2 – Основные длины связей и хелатный угол в 35.2-37.2.

	$[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{Amal})_2]_n$ (23.2)	$[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{cbdc})_2]_n$ (24.2)	$[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})(\text{cbdc})_2]_n$ (25.2)

Длина связи Mn–O(Rmal ²⁻) _n , Å	2.161(3)-2.172(3)	2.1490(7)-2.1536(8)	2.1294(16)-2.1578(15)
Длина связи Mn–O(H ₂ O) _n , Å	2.230(4)	2.2257(10)	2.2231(16)
Длина связи Mn–N, Å	2.292(5)	2.2937(12)	2.2956(18)
Угол ∠ O– Mn–O, °	83.60(15)	83.52(4)	83.67(6)

III.3. Координационные полимеры Cu^{II}

Таблица 5.2 – Полученные и структурно охарактеризованные соединения марганца(II)
26.2–37.2 (указаны выбор исходной соли, формула, размерность упаковки и тип
топологической сетки)

№	Анион в исходной соли Cu ^{II}	Формула соединения	Размерность упаковки	Тип топологичес кой сетки
26.2	OAc ⁻ или NO ₃ ⁻	{[Cu ₄ (H ₂ O) ₆ (4,4'- bipy) ₄ (Me ₂ mal) ₄]·3H ₂ O} _n	3D	cds
27.2	OAc ⁻	{[Cu(bpa)(HMe ₂ Mal) ₂]·0.5H ₂ O} _n	1D	2C1
28.2	OAc ⁻	{[Cu(bpe)(Me ₂ mal)]·H ₂ O} _n	2D	sql
29.2	OAc ⁻	{[Cu(bpe)(HMe ₂ mal) ₂]·H ₂ O} _n	1D	2C1
30.2	OAc ⁻	{[Cu ₂ (H ₂ O)(4,4'-bipy)(Et ₂ mal) ₂]·6H ₂ O} _n	2D	sql
31.2	OAc ⁻	{[Cu ₄ (bpa) ₃ (Et ₂ mal) ₂]·5.5H ₂ O} _n	2D	3,4,4 L13
32.2	OAc ⁻	{[Cu ₂ (EtOH)(bpa)(Et ₂ mal) ₂]·4H ₂ O} _n	2D	sql
33.2	OAc ⁻	{[Cu ₄ (bpe) ₃ (Et ₂ mal) ₄]·5H ₂ O} _n	2D	bey
34.2	NO ₃ ⁻	[Cu(H ₂ O) ₂ (4,4'-bipy)(HBzmal) ₂] _n	1D	2C1
35.2	NO ₃ ⁻	[Cu(bpe) ₂ (HBzmal) ₂]	0D	-
36.2	OAc ⁻	{[Cu ₃ (bpe) ₃ (Bzmal) ₂ (OAc) ₂]·14H ₂ O} _n	3D	3,4 L99
37.2	OAc ⁻	{[Cu(bpe)(mal)]·2CH ₃ CN} _n	2D	sql

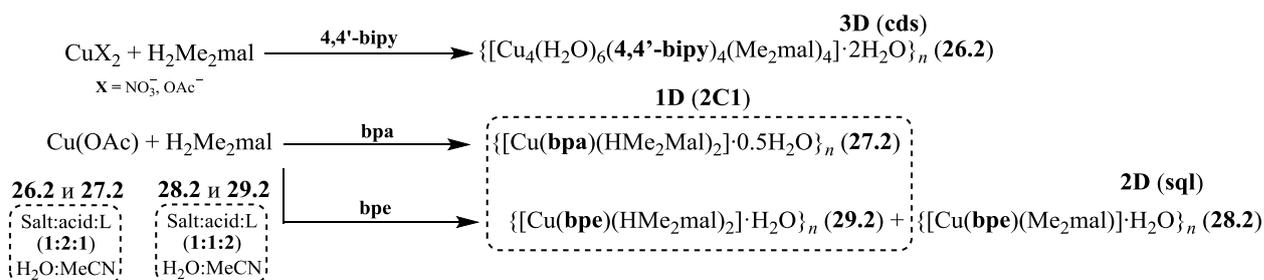


Схема 6.2 – Синтез координационных полимеров меди(II) **26.2-29.2** с анионами диметилмалоновой кислоты в составе

В реакции взаимодействия ацетата меди(II) с диметилмалоновой кислотой и 4,4'-бипиридином в водно-ацетонитрильной среде при соотношении реагентов 1:2:1 образуется каркасный координационный полимер $\{[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_6(4,4'\text{-bipy})_4(\text{Me}_2\text{mal})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**26.2**) (рис. 26.2, схема 6.2). В **26.2** присутствуют четыре кристаллографически независимых атома меди(II). Координационное окружение Cu1 и Cu3 октаэдрическое (хромофор CuN_2O_4), а Cu2 и Cu4 – квадратно-пирамидальное (хромофор CuN_2O_2). Разница обусловлена разной координацией молекул воды к атомам металла: для первой пары металлоцентров в составе присутствует по две координированные молекулы воды ($\text{Cu}-\text{O}$ 2.387(5)-2.434(5) Å), в то время как для второй пары – одна ($\text{Cu}-\text{O}$ 2.260(5)-2.321(5) Å). Помимо молекул воды, каждый из атомов меди(II) координирует на себя две молекулы бипиридина ($\text{Cu}(\text{октаэдр})-\text{N}$ 2.033(5)-2.051(5) Å, $\text{Cu}(\text{кв.пирамида})-\text{N}$ 2.031(5)-2.040(5) Å) и по два диметилмалонатных аниона. Каждый из лигандов связывает по два соседних атома меди(II) между собой, таким образом в полимере можно наблюдать гофрированные цепи «металл-анион» ($\text{Cu}(\text{октаэдр})-\text{O}$ 1.948(5)-1.963(5) Å; $\text{Cu}(\text{кв.пирамида})-\text{O}$ 1.950(4)-1.979(5) Å), которые связываются за счет N-донорных лигандов с ещё четырьмя такими же соседними цепями. В данном координационном полимере реализуется трехпериодическая топология **cfs** (рис. 27.2), которая также является одной из наиболее распространенных в семействе смешаннолигандных дикарбоксилатов меди(II), содержащих N,N'-донорные гетероциклические лиганды. Также данный координационный полимер получается по реакции взаимодействия нитрата меди(II) с избытком 4,4'-бипиридина в соотношении 1:1:2 при сохранении системы растворителей.

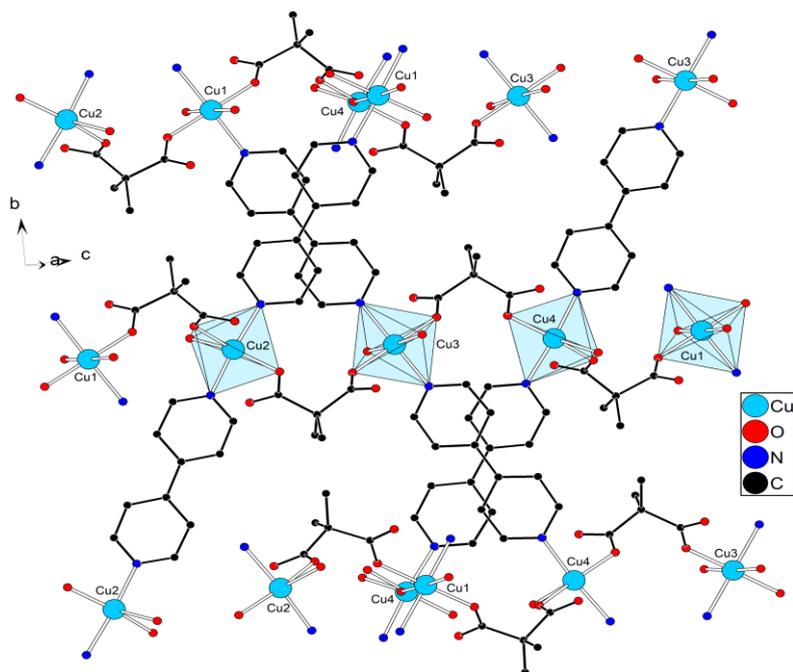


Рисунок 26.2 – Фрагмент каркаса $\{[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_6(4,4'\text{-bipyridine})_4(\text{Me}_2\text{mal})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**26.2**) (атомы водорода не показаны)

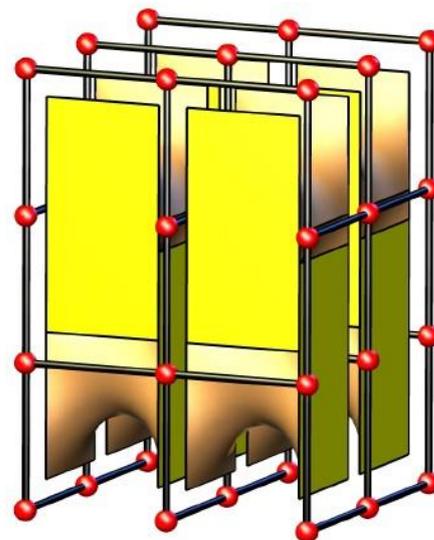


Рисунок 27.2 – Схематическое строение топологической сети **cds** по данным базы Структурного ресурса ретикулярной химии (RCSR)

Координационный полимер $\{[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{HMe}_2\text{Mal})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**27.2**) образуется при замене 4,4'-бипиридина на 1,2-бис(4-пиридил)этан в синтезе из ацетата меди(II), аналогичном синтезу **26.2**. Соединение **27.2** является линейным полимером (рис. 28.2, схема 6.2), в котором мостиковая функция реализуется исключительно для бра. Атомы меди(II) находятся в плоскоквадратном окружении (хромофор CuN_2O_2), два атома кислорода принадлежат двум диметилмалонат-анионам ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.940(2)-1.946(2) Å), которые протонированы только по одной из карбоксильных групп, а каждый бра лиганд связывает между собой по два атома меди(II) ($\text{Cu}-\text{N}$ 2.007(2)-2.013(3) Å). Подобное наблюдалось для координационного полимера цинка(II) **8.2** при использовании протяженного лиганда 1,2-бис(4-пиридил)этилена, однако в случае с (**27.2**) реализуется одномерная линейная структура, в отличие от также одномерной, но зигзагообразной цепи цинка(II) в **8.2**.

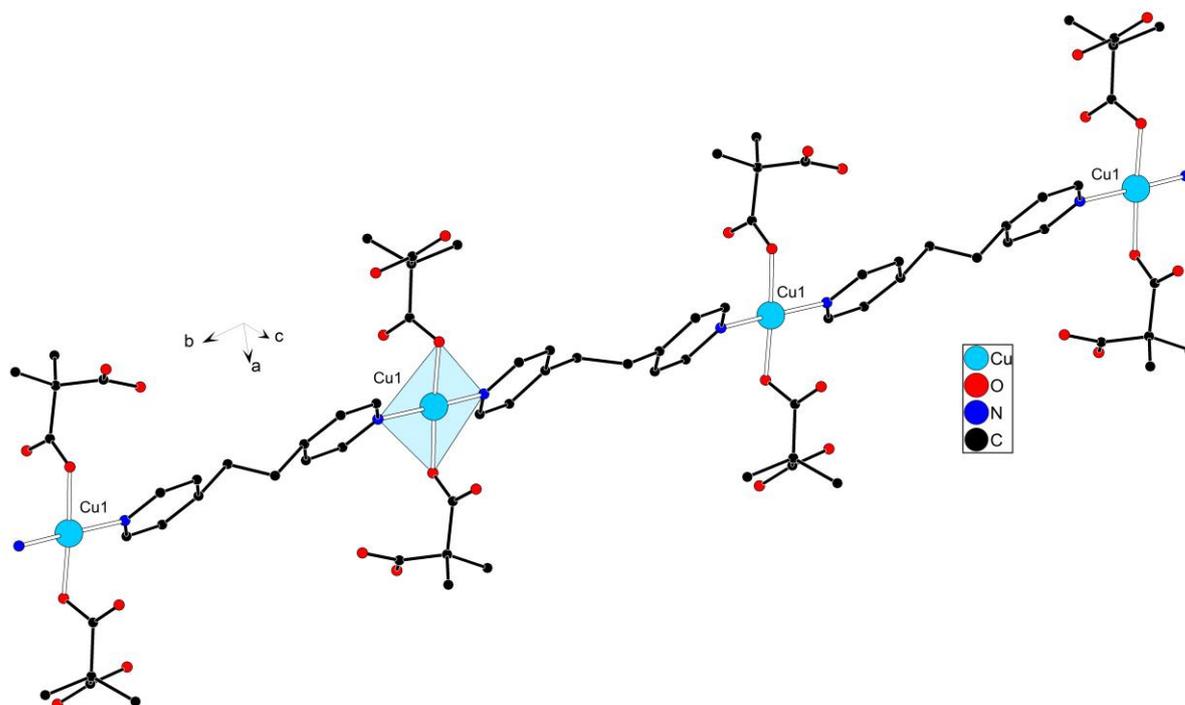


Рисунок 28.2 – Линейный полимер $\{[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{HMe}_2\text{Mal})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**27.2**)
(атомы водорода не показаны)

Координационные полимеры $\{[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**28.2**) (рис. 29.2) и $\{[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{HMe}_2\text{mal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**29.2**) (рис. 30.2) образуются из водно-ацетонитрильной реакционной смеси: ацетат меди(II), диметилмалоновая кислота и 1,2-бис(4-пиридил)этилен в соотношении 1:1:2. Однофазное соединение **28.2** образуются через неделю, в то время как через три недели образуется смесь продуктов **28.2** и **29.2**. Соединение **29.2** изоструктурно **27.2**, тогда как **28.2** является слоистым координационным полимером с топологией **sql**. Атом меди(II) в **28.2** имеет квадратно-пирамидальное окружение (хромофор CuN_2O_3), построенное из трех атомов кислорода, которые принадлежат двум диметилмалонат-анионам ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.960(12)-2.159(14) Å), и двух атомов азота двух молекул bpe ($\text{Cu}-\text{N}$ 2.022(14)-2.040(13) Å). Каждый из лигандов соединяет два атома металла, однако, дианионы реализуют хелатно-мостиковую координацию, с образованием шестичленного хелатного фрагмента на каждом из металлов ($\angle \text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ 87.8(6)°).

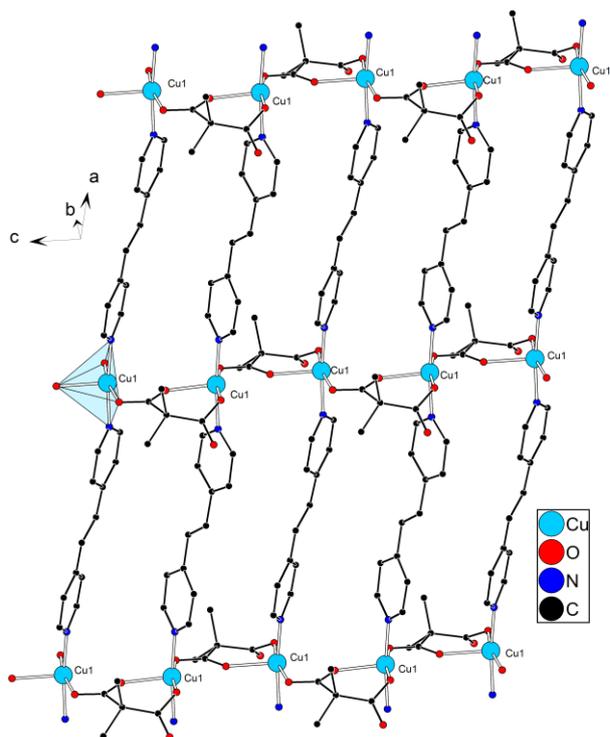


Рисунок 29.2 – Фрагмент слоя
 $\{[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**28.2**)
 (атомы водорода не показаны).

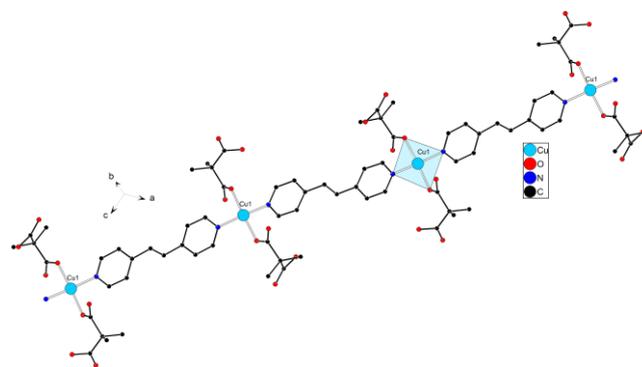


Рисунок 30.2 – Фрагмент цепочки
 $\{[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{HMe}_2\text{mal})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**29.2**) (атомы
 водорода не показаны).

Были исследованы магнитные свойства $\{[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**28.2**) в диапазоне температур 2–300 К в постоянном магнитном поле. Зависимость χT от температуры оказалась типичной для комплексов, содержащих ионы Cu^{2+} . Значения χT при 300 К составили $0.41 \text{ см}^3\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$, что близко к теоретическому значению для невзаимодействующих ионов Cu^{2+} (${}^2D_{5/2}$, $S = 1/2$, $\chi T_{\text{теор}} = 0.38 \text{ см}^3\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$). При снижении температуры до 25 К значения χT для **28.2** медленно монотонно увеличивались до $0.43 \text{ см}^3\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$. Дальнейшее охлаждение привело к резкому снижению значений χT до минимальных при 2 К ($0.27 \text{ см}^3\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$) (рис. 31.2).

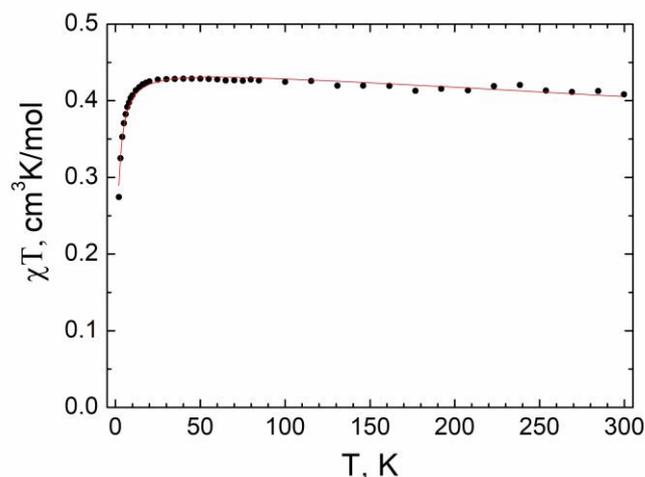


Рисунок 31.2 – Температурная зависимость $\chi T(T)$ соединения **28.2** в приложенном постоянном поле 5000 Э

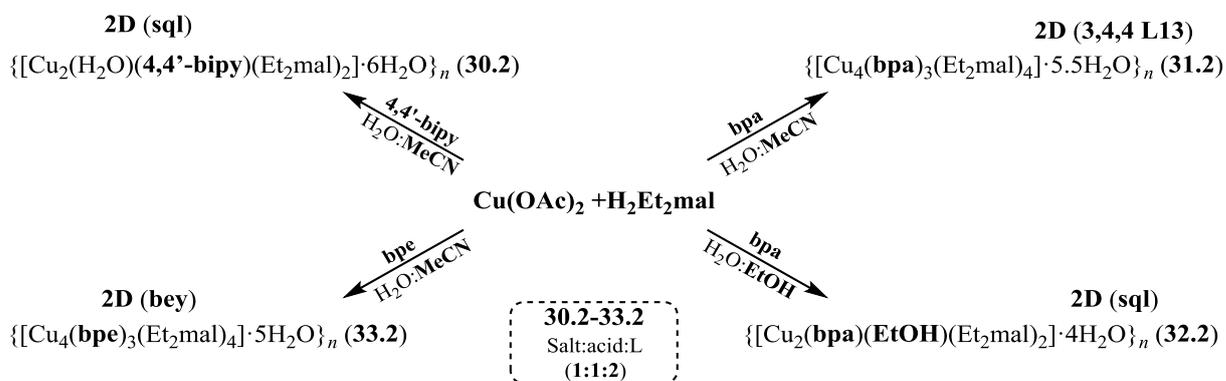


Схема 7.2 – Синтез координационных полимеров меди(II) **30.2-33.2** с анионами диэтилмалоновой кислоты в составе.

Получено 4 новых слоистых координационных полимера меди(II) с анионами диэтилмалоновой кислоты (схема 7.2). Реакция ацетата меди(II) с диэтилмалоновой кислотой ($\text{H}_2\text{Et}_2\text{mal}$) и 1,2-бис(пиридил)этаном (bpa) в соотношении 1:1:2 в водно-ацетонитрильной смеси, что приводит к образованию координационного полимера слоистой архитектуры с топологией (II) **sql** – $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bipy})(\text{Et}_2\text{mal})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**30.2**), в котором для двух кристаллографически независимых атомов меди(II) наблюдается квадратно-пирамидальное окружение (Cu1) (Cu–O 1.922(7)-1.928(7) Å) с двумя хелатными шестичленными циклами ($\angle \text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ 87.6(3)°) и плоскочелювчатное (Cu2) координационное окружение (рис. 32.2). Здесь металл-диэтилмалонатные цепи обладают гофрированным строением, где каждый из атомов Cu1 выходит из плоскости, сформированной атомами Cu2, которые связаны атомами кислорода диэтилмалонатных анионов (Cu–O 1.941(6) Å) и молекулами 4,4'-бипиридина (Cu–N 1.999(8)

Å). Кроме того, в структуре присутствует молекула воды (Cu–O 2.224(10) Å), находящаяся в вершине Cu1.

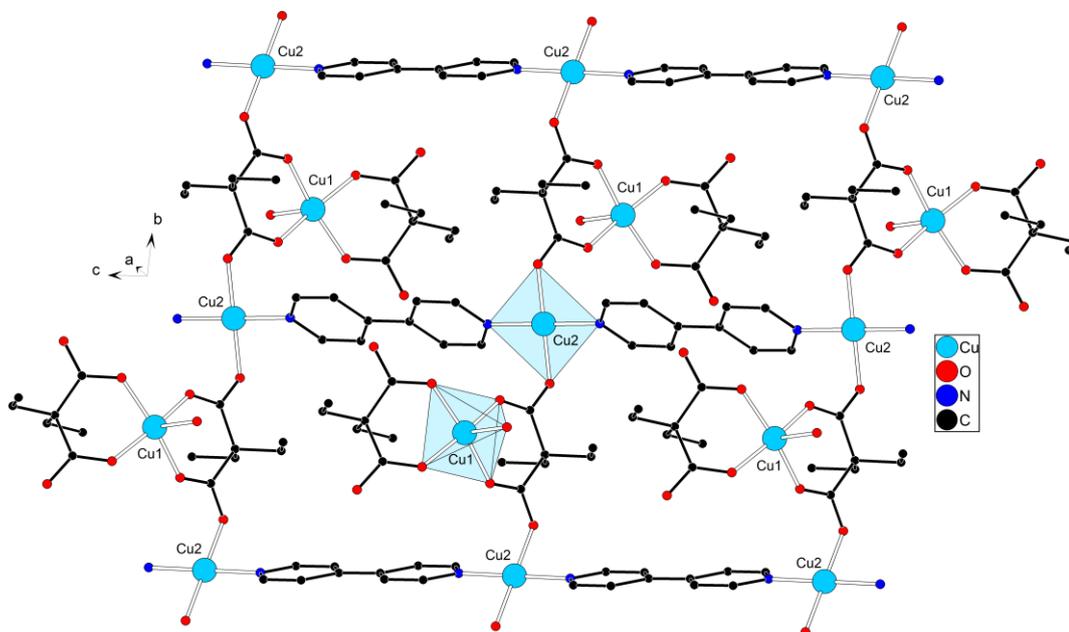


Рисунок 32.2 – Фрагмент слоя $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bipy})(\text{Et}_2\text{mal})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**30.2**) (атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны).

Замена в реакционной смеси 4,4'-бипиридина на 1,2-бис(4-пиридил)этан позволяет получить новый координационный полимер $\{[\text{Cu}_4(\text{bpa})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**31.2**) (рис. 33.2), в котором также присутствуют три кристаллографически независимых типа атомов меди(II). Cu1 и Cu3 в данном случае обладают плоскоквадратным окружением (хромофор CuN_2O_2), в то время как у Cu2 – квадратно-пирамидальное окружение (хромофор CuNO_4). В соединении **31.2** диэтилмалонат-анионы образуют хелатные циклы только с атомами Cu2 (Cu–O 1.9065(13)-1.9558(12), $\angle\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ 90.78(5)°), а к атомам Cu1 и Cu3 координируются исключительно монодентатно, аналогично наблюдаемому в **30.2**. Координационное окружение Cu1 и Cu3 построено из двух атомов кислорода двух анионов кислоты (Cu–O 2.0139(12)-2.0189(13) Å) и двух атомов азота двух молекул bpa (Cu–N 1.9690(14)-1.9722(13) Å). Оба типа атомов связываются с Cu2 в медь-малонатных цепях, однако, если Cu1 участвует в бесконечном периодическом связывании с другими атомами Cu1 с помощью bpa вдоль второй кристаллографической оси, то Cu3 связывается bpa с ещё двумя другими Cu2 из двух соседних цепей, формируя фрагмент $\{\text{Cu}_2\text{-bpa-Cu}_3\text{-bpa-Cu}_2\}$ без дальнейшего связывания (Cu2–N 2.2114(15) Å). За счет большей конформационной подвижности N-донорного лиганда, в данной

структуре реализуется топология **3,4,4 L13**, которая была ранее обнаружена у 12 координационных полимеров, но впервые у малонатов или карбоксилатов меди(II).

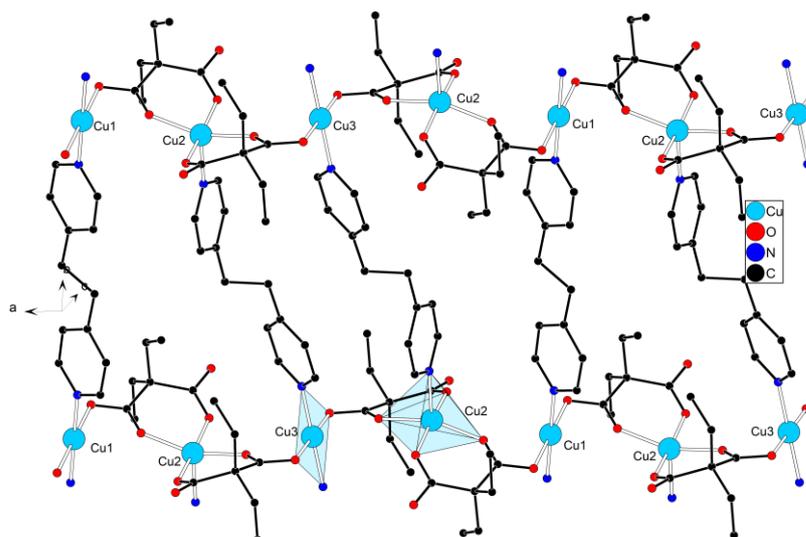


Рисунок 33.2 – Фрагмент слоя $\{[\text{Cu}_4(\text{bpa})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**31.2**) (атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны).

Синтез из идентичных реагентов в водно-этанольной среде приводит к образованию координационного полимера $\{[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{EtOH})(\text{Et}_2\text{mal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**32.2**) (рис. 34.2) с топологической сетью **sql**. Строение цепей из атомов меди(II) данного координационного полимера схоже с **31.2**. Единственным отличием в строении **32.2** является замещение атома азота в вершине координационного полиэдра атома Cu2 на атом кислорода координированной молекулы этанола (Cu–O 2.189(17) Å). В данном соединении также Et₂mal-анионы (Cu–O 1.888(10)-1.945(7) Å) и bpa (Cu–N 1.960(6) Å) выступают в роли мостиковых лигандов, связывая атомы меди(II) в слоистую структуру.

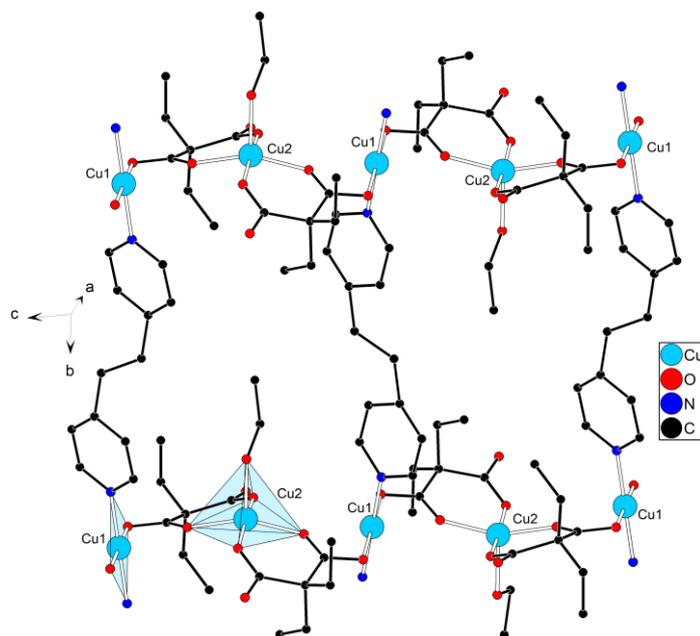


Рисунок 34.2 – Фрагмент слоя $\{[\text{Cu}_2(\text{bra})(\text{EtOH})(\text{Et}_2\text{mal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**32.2**) (атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны)

Дальнейшая замена bra на bre в водно-ацетонитрильной среде с использованием ацетата меди(II), диэтилмалоновой кислоты и 1,2-бис(4-пиридил)этилена в соотношении 1:1:2 приводит к получению продукта $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**33.2**) (рис. 35.2). Соединение **33.2** представляет собой слоистый полимер с топологией **bey**, которая является подсетью сетки **sql**. В структуре данного полимера находятся два типа атомов меди(II) в квадратнопирамидальном (хромофор CuNO_4) и тригонально-бипирамидальном (хромофор CuN_2O_3) окружении для Cu1 и Cu2, соответственно. Основанием квадратной пирамиды в координационном полиэдре Cu1 служат четыре атома кислорода от двух дианионов ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.918(4)-1.976(4) Å), которые координируются к атому меди(II) с образованием двух хелатных циклов ($\angle\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ 90.37(17)-91.5(2)°). Каждый из дианионов координирован к атомам Cu2 ($\text{Cu}-\text{O}$ 2.007(4)-2.435(4) Å), причем, один дианион координируется с образованием четырехчленного хелатного цикла с атомом Cu2 ($\angle\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ 57.51(15)°), а второй проявляет монодентатную координацию по отношению к атому Cu2, таким образом формируются цепи $\{\text{Cu}-\text{Et}_2\text{mal}\}$. Данные цепи связываются между собой за счет bre лигандов, которые координированы к атомам Cu. Для Cu1 связывание происходит только с одной соседней цепью, за счет того, что к атому металлоцентра координирован только один лиганд ($\text{Cu}-\text{N}$ 2.208(5) Å), а для Cu2 наблюдается связывание в обе стороны с двумя соседними цепями ($\text{Cu}-\text{N}$ 1.958(5)-1.987(5) Å).

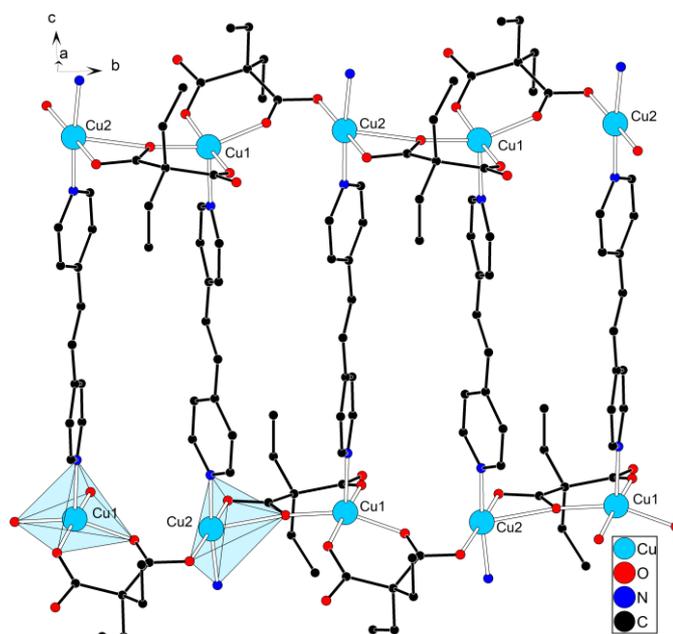
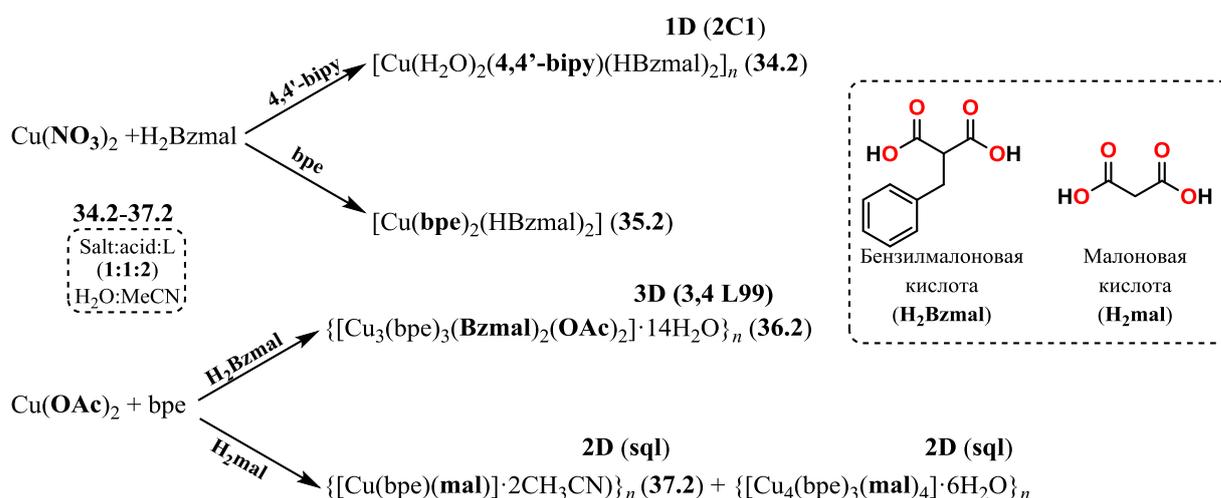


Рисунок 35.2 – Фрагмент слоя $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (33.2) (атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны)



Взаимодействие нитрата меди(II) с бензилмалоновой кислотой (H₂Bzmal) и двумя эквивалентами 4,4'-bipy в водно-ацетонитрильной среде приводит к получению линейного координационного полимера $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{HBzmal})_2]_n$ (34.2) (рис. 36.2). В данном соединении атомы меди(II) находятся в октаэдрическом окружении (хромофор CuN₂O₄). Депротонированные только по одной карбоксильной группе анионы бензилмалоновой кислоты координируются к металлу, занимая одно координационное место за счет монодентатной координации (Cu–O 1.9546(15) Å). На каждый атом меди(II) координируется по две молекулы

4,4'-bipy, каждый из N-донорных лигандов связывает по два соседних атома меди(II) (Cu–N 2.000(2) Å).

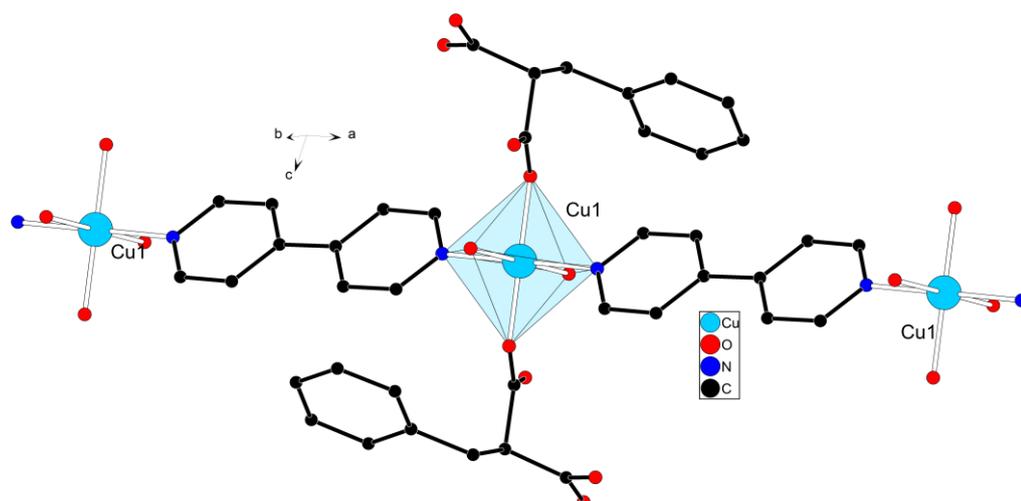


Рисунок 36.2 – Фрагмент цепи $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{HBzmal})_2]_n$ (**34.2**) (атомы водорода не показаны)

При синтезе из аналогичной системы, но с использованием в качестве N-донорного лиганда bre был синтезирован $[\text{Cu}(\text{bre})_2(\text{HBzmal})_2]$ (**35.2**) (рис. 37.2), который является моноядерным комплексом. В **35.2** атом меди(II) находится в плоскостратном окружении двух атомов азота двух молекул bre (Cu–N 1.988(2) Å) и двух атомов кислорода двух анионов бензилмалоновой кислоты, которые протонированы по второй карбоксильной группе (Cu–O 1.988(2)Å).

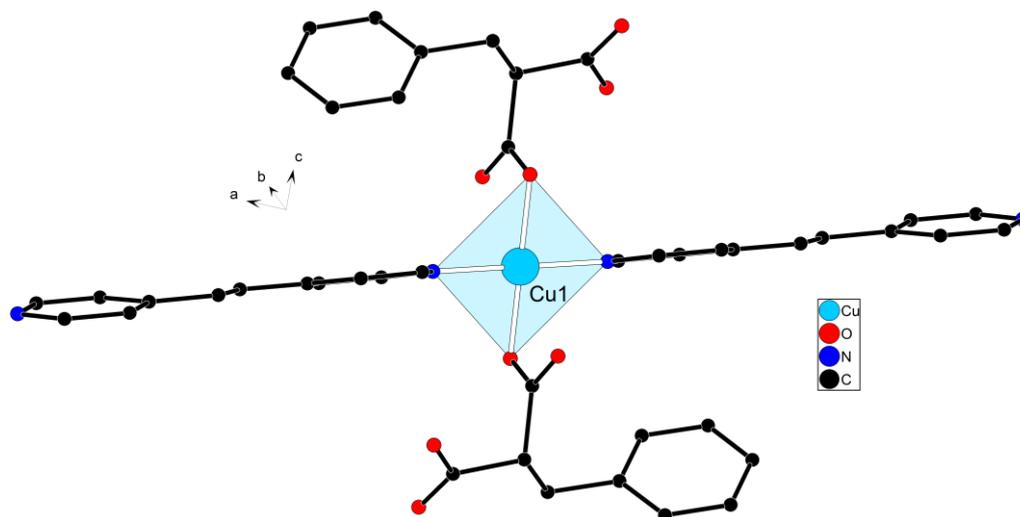


Рисунок 37.2 – Структура комплекса $[\text{Cu}(\text{bre})_2(\text{HBzmal})_2]$ (**35.2**) (атомы водорода не показаны)

При замене нитрата меди(II) на ацетат меди(II) с сохранением среды кристаллизации и соотношения реагентов образуется координационный полимер каркасной структуры, в котором часть анионов представлена ацетатами. В $\{[\text{Cu}_3(\text{bpe})_3(\text{Bzmal})_2(\text{OAc})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}\}_n$ (36.2) находятся два типа кристаллографически независимых атомов меди(II), каждый из которых обладает плоскоквадратным окружением с одинаковым для обоих типов (хромофор $[\text{CuN}_2\text{O}_2]$) (рис. 38.2). Каждый из атомов меди(II) координирует по два N-донорных мостиковых лиганда ($\text{Cu}-\text{N}$ 1.999(4)-2.013(4) Å), причем каждый из bpe связывает атомы меди(II) одинаковых типов. Однако, если Cu1 дополнительно связывается с двумя мостиковыми анионами Bzmal^{2-} ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.978(4) Å), которые участвуют в образовании $\{\text{CuBzmal}\}_n$ цепей, то Cu2 в данной структуре координирует один анион бензилмалоновой кислоты ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.996(4) Å) и один ацетат-анион ($\text{Cu}-\text{O}$ 2.081(6) Å). Строение полимера 36.2 можно описать, как $\{\text{OAc}-\text{Cu}_2-\text{Bzmal}-\text{Cu}_1-\text{Bzmal}-\text{Cu}_2-\text{OAc}\}$ фрагменты, которые связываются в трёхмерную структуру за счёт координации к четырём соседним фрагментам с помощью шести молекул мостикового bpe.

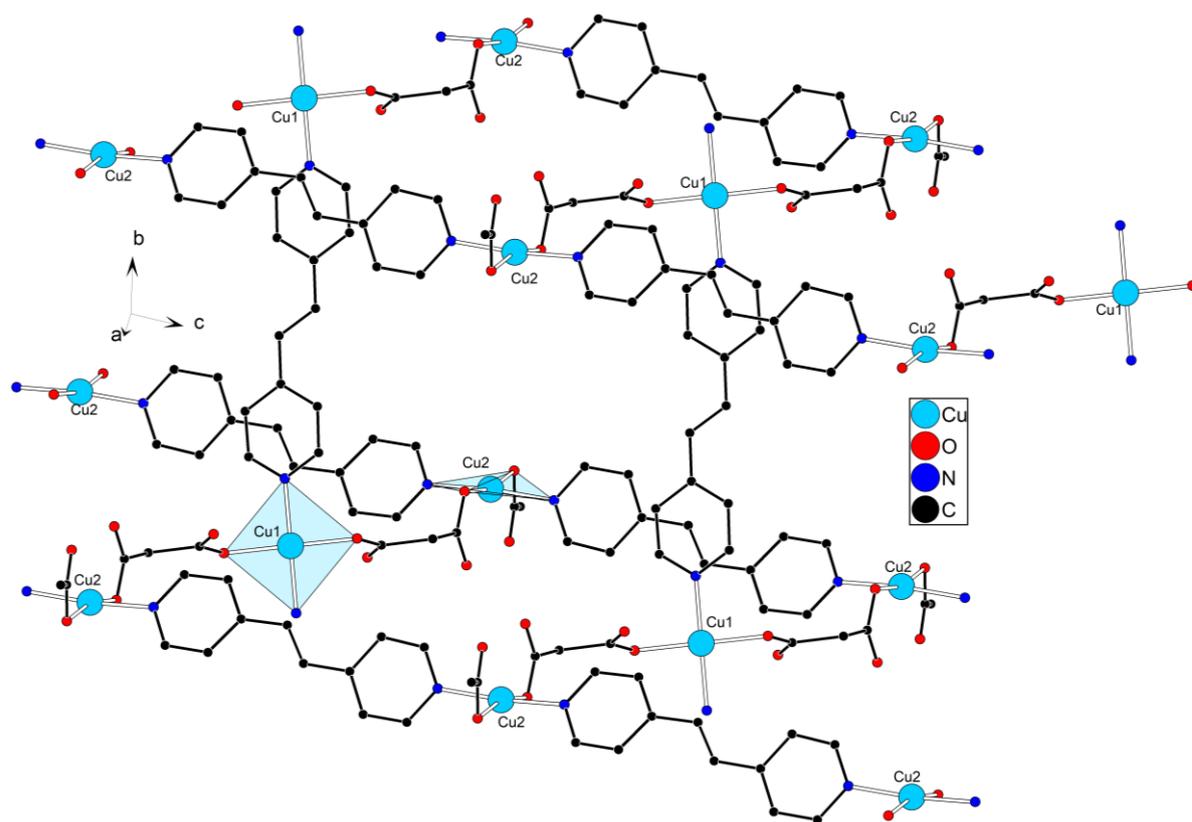


Рисунок 38.2 – Фрагмент каркаса $\{[\text{Cu}_3(\text{bpe})_3(\text{Bzmal})_2(\text{OAc})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}\}_n$ (36.2) (атомы водорода, бензильные заместители и сольватные молекулы воды не показаны).

По реакции взаимодействия ацетата меди(II), малоновой кислоты и бпе в соотношении 1:1:2 в водно-ацетонитрильной среде были получены два типа кристаллов разных соединений: $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ и $\{[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{mal})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ (37.2). Полимер $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ с топологией **sql** ранее был описан в литературе [97], однако, в данном соединении олефиновые фрагменты бпе расположены параллельно друг другу на расстоянии, подходящем для проведения реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (3.729(3) Å) (см.раздел III.5).

Соединение **37.2** является слоистым полимером с топологией **sql**. В соединении **37.2** наблюдается образование одномерных цепей с повторяющимися фрагментами {Cu₁mal} наиболее характерным для слоистых структур меди(II) **28.2**, **31.2-33.2** (рис. 39.2). Атомы меди(II) имеют квадратно-пирамидальное окружение (хромофор CuN₂O₃), сформированное двумя атомами азота от двух молекул бпе (Cu–N 2.0396(17)-2.0425(17) Å) и тремя атомами кислорода двух малонат-анионов (Cu–O 1.9319(15)-2.1403(17) Å), которые координированы хелатно-мостиковым образом (∠ O–Cu–O 91.37(6)°) характерными для слоистых структур меди. Лиганд бпе соединяет атомы меди(II) вдоль одной кристаллографической оси, а малонат-анионы – вдоль другой, формируя слоистую структуру.

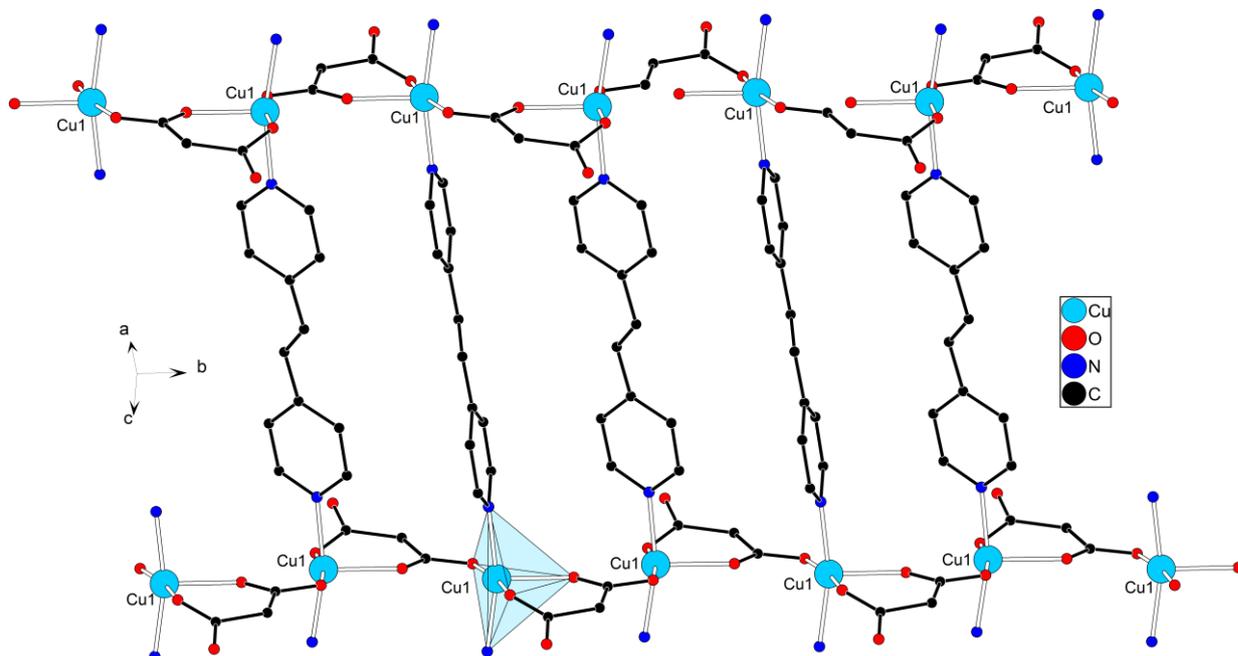


Рисунок 39.2 – Фрагмент слоистой структуры $\{[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{mal})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ (37.2). Атомы водорода и сольватные молекулы ацетонитрила не показаны.

III.4. Гетерометаллические координационные полимеры Cu^{II}-Mn^{II}

Координационное соединение $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где cpdc^{2-} = дианион циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты) было использовано в качестве исходного соединения для получения полимеров с молекулами пиразина (pyz) и 4,4'-бипиридина (4,4'-bipy). Установлено, что взаимодействие $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с pyz и 4,4'-bipy приводит к образованию полимеров ленточного и слоистого строения $\{[\text{Cu}_2\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyz})(\text{cpdc})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**38.2**) и $[\text{CuMn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{cpdc})_2]_n$ (**39.2**), соответственно.

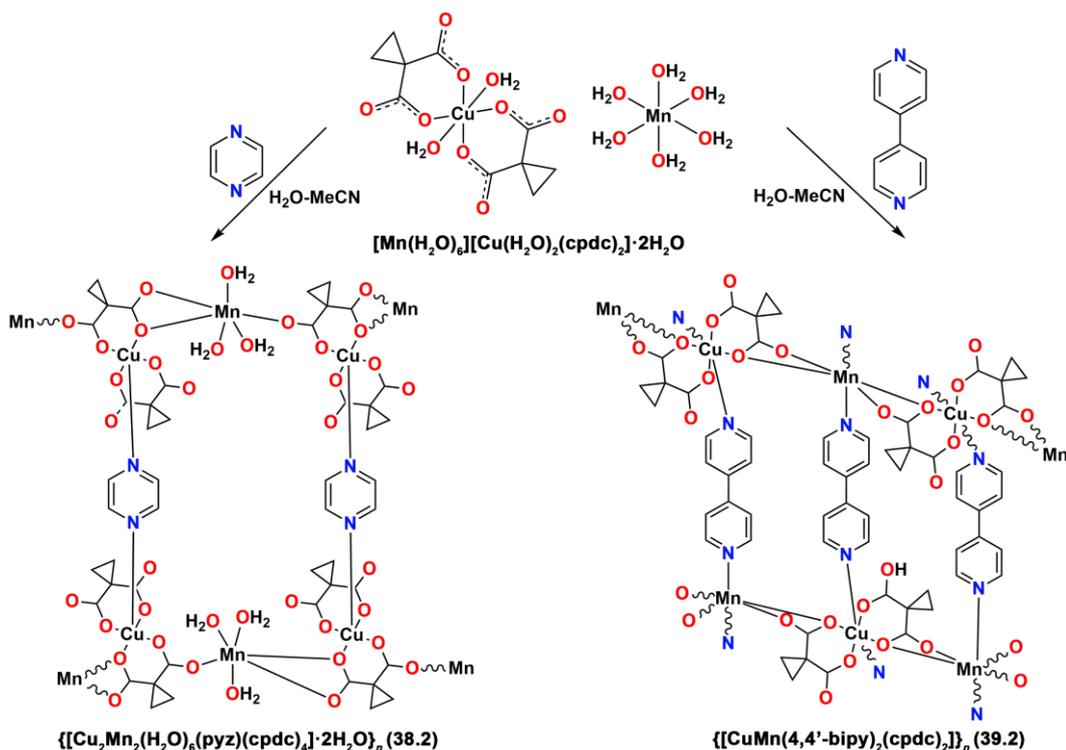


Схема 9.2 – Образование гетерометаллических комплексов

$\{[\text{Cu}_2\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyz})(\text{cpdc})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**38.2**) и $[\text{CuMn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{cpdc})_2]_n$ (**39.2**) из $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2]$.

В обоих случаях синтез осуществлялся наслаиванием раствора N-донорного лиганда в ацетонитриле на водный раствор исходного комплекса Cu^{II}-Mn^{II}. В случае использования pyz образуется 1D-полимер ленточной структуры $\{[\text{Cu}_2\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyz})(\text{cpdc})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**38.2**) (рис. 40.2), использование более протяженного лиганда 4,4'-bipy приводит к образованию слоистого 2D-полимера $[\text{CuMn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{cpdc})_2]_n$ (**39.2**) (рис. 41.2) с топологией квадратной решетки **sql**. В обоих соединениях, как и в исходном, два дикарбоксилат-дианиона образуют бисхелатный фрагмент с атомом меди(II) (расстояния Cu–O варьируются от 1.9226(13) до 1.9480(13) Å для **38.2**, и от 1.955(10) до 1.992(11) Å для **39.2**).

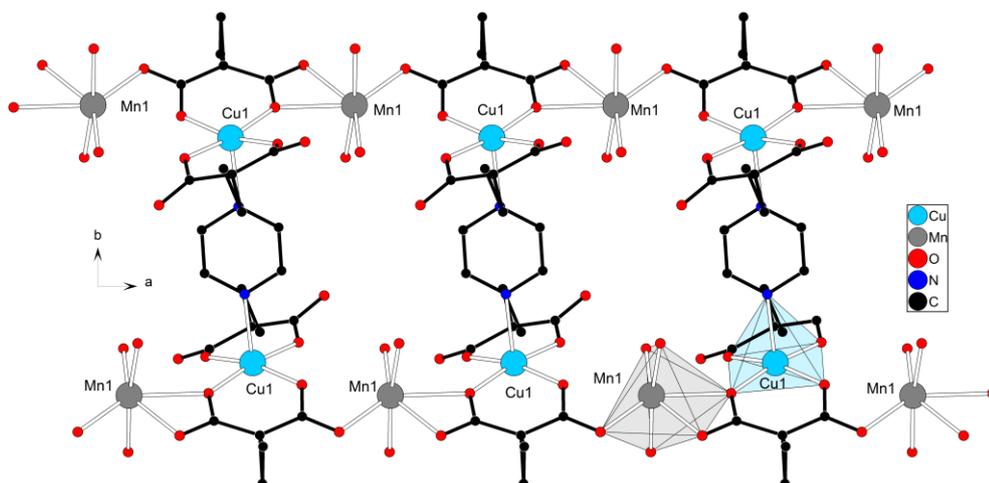


Рисунок 40.2 – Фрагмент координационного полимера лестничной структуры $\{[\text{Cu}_2\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyz})(\text{cpdc})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**38.2**) (атомы водорода не показаны).

В **38.2** дианион представляет собой хелатно-мостиковый лиганд. Анионы сохраняют хелатную координацию по отношению к атомам меди(II) и мостиковую к атомам марганца(II), так что два атома металла чередуются друг с другом в цепочках $\{\text{CuMn}(\text{cpdc})_2\}_n$. И pyz, и 4,4'-bipy являются мостиковыми бидентатными лигандами, соединяющими металлсодержащие цепи, но pyz соединяет два атома меди(II), а 4,4'-bipy – атомы меди(II) и марганца(II). В соединении **38.2** молекулы пиразина замещают одну из молекул воды при атомах меди(II) (Cu–N 2.2463(17) Å). В этом случае координационное число атомов меди(II) равно пяти, а координационный полиэдр CuNO_4 принимает геометрию квадратной пирамиды.

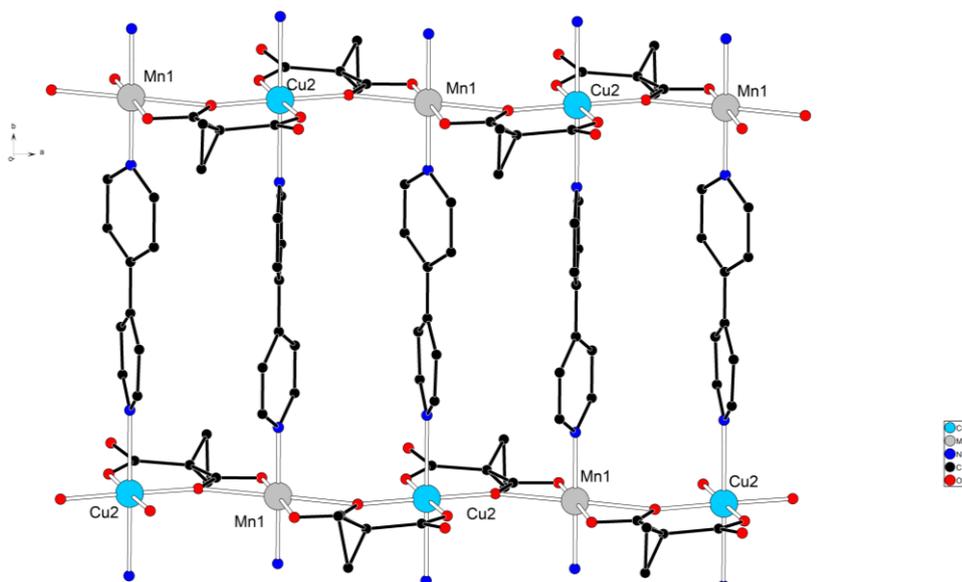


Рисунок 41.2 – Фрагмент слоя координационного полимера $[\text{CuMn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{cpdc})_2]_n$ (**39.2**) (атомы водорода не показаны).

В **38.2** атомы марганца(II) сохраняют координационное число шесть (MnO_6), но три молекулы воды замещены атомами кислорода дианионов ($\text{Mn}-\text{O}$ 2.1451(14)-2.3733(13) Å). Три других места в координационном окружении металлоцентра занимают атомы кислорода молекул воды ($\text{Mn}-\text{O}$ 2.1164(13)-2.2023(14) Å). В **39.2** все исходные молекулы воды атома марганца заменены атомами азота или кислорода лигандов (MnN_2O_4) ($\text{Mn}-\text{N}$ 1.958(1)-1.993(1) Å, $\text{Mn}-\text{O}$ 2.058(8)-2.334(11) Å).

Таким образом, впервые получены ранее не описанные гетерометаллические соединения, сочетающие в своём составе анион замещенной малоновой кислоты и мостиковый гетероароматический N-донорный лиганд, что может быть важно для получения функциональных материалов с необходимыми свойствами за счёт комбинирования двух атомов металла в структуре соединения. Отметим, что атомы меди(II) и марганца(II) играют заметно разную роль. В случае **38.2** атомы марганца(II) связывают биядерные фрагменты, образованные атомами меди(II) и мостиковой молекулой пиразина, в ленточный 1D-полимер, хотя сами с мостиковым N-донорным лигандом не связаны. В случае соединения **39.2** атомы меди, как и в соединении **38.2** входят в состав бисхелатных фрагментов, образованных двумя циклопропан-1,1-дикарбонат-анионами, однако мостиковые N-донорные лиганды связывают теперь атомы меди(II) и марганца(II), а увеличение количества этих лигандов обеспечивает формирования уже слоистого полимера. Можно сделать вывод, что переход к подобным биметаллическим системам можно рассматривать как еще один структурообразующий фактор для формирования координационных полимеров.

III.5. Фотохимические реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения в кристаллах координационных соединений

Актуальной задачей является нахождения новых областей применения координационных полимеров. Одной из областей исследования, в которой они могут быть очень полезны и удобны в качестве модельных соединений, является получение прекурсоров для реакции фотоиндуцированного [2+2]-циклоприсоединения. Поскольку это подразумевает возможность последующего выделения чистого органического продукта фотохимической реакции, то на первый взгляд малорастворимые координационные полимеры не являются наиболее подходящими для этого соединениями. Но на стадии исследования эффективности подхода, основанного на предорганизации исходных фрагментов фотохимической реакции в кристалле, именно координационные полимеры наиболее предпочтительны, поскольку в отличие от молекулярных комплексов в этом случае наиболее высока вероятность осуществить

превращение монокристалл-монокристалл. С точки зрения успешности осуществления фотохимической реакции сохранение монокристалла не является значимым условием, но сохранение монокристалла сразу позволяет достоверно охарактеризовать конечный продукт [140, 141]. А накопление экспериментальных данных позволит прогнозировать на основании строения исходного соединения в каких случаях разрушение монокристалла может служить косвенным указанием на протекание фотохимической реакции

Среди полученных в рамках данной работы соединений четыре соединения цинка(II) (**3.2**, **5.2**, **13.2** и **15.2**) имеют близкое расположение olefinовых фрагментов в кристаллах. Было подтверждено, что они подвергаются твердофазной фотоиницируемой реакции [2+2]-циклоприсоединения. В каждом случае монокристаллы соответствующих соединений были облучены ксеноновой лампой, а затем проанализированы методом рентгеноструктурного анализа. Образцы после облучения также исследовали методами рентгенофазового анализа и ^1H ЯМР. Все три метода подтвердили, что соединения претерпели твердофазные реакции (см. приложение 1 и 2).

При анализе строения соединения $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5.2**) было обнаружено, что взаимное расположение лигандов bpe в **5.2** не очень эффективно для реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения, поскольку лиганды не компланарны. При таком расположении ни один этиленовый фрагмент не расположен параллельно (рис. 42.2), а расстояния между атомами углерода этиленовых групп равны 3.9 и 4.4 Å. В то же время рентгенофазовый анализ образца четко указывает на то, что УФ-облучение влияет на структуру и происходит твердофазная реакция. Изначальное УФ-облучение монокристалла в токе N_2 в течение 4 ч не влияло на строение, однако, когда монокристалл облучался на воздухе при комнатной температуре в течение еще 8 часов, интенсивности отражений резко менялись, так что установить строение можно было только с помощью синхротронного излучения – $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})]_2[\text{Zn}_2(\text{tpcb})(\text{Me}_2\text{mal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**40.2**) (рис. 43.2). Рентгеноструктурный анализ выявил причины различного поведения образца при низких температурах на воздухе. При облучении на воздухе образец нагревается, и количество молекул воды в кристаллической структуре уменьшается. Отсутствие части молекул воды влияло на взаимное расположение молекул bpe в координационном полимере и способствовало протеканию фотоиницируемой реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения.

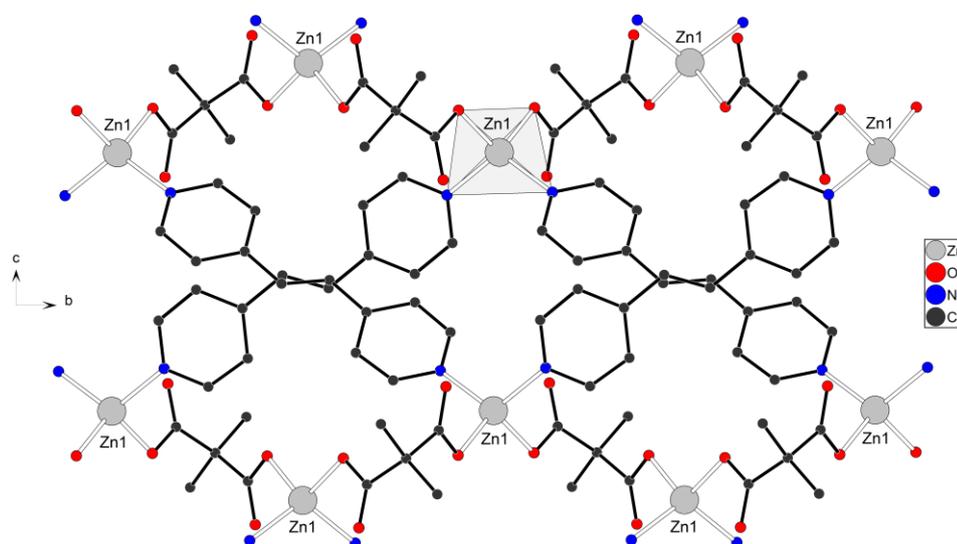


Рисунок 42.2 – Строение каркасного полимера $\{[Zn(bpe)(Me_2mal)] \cdot H_2O\}_n$ (**5.2**) (атомы водорода не показаны)

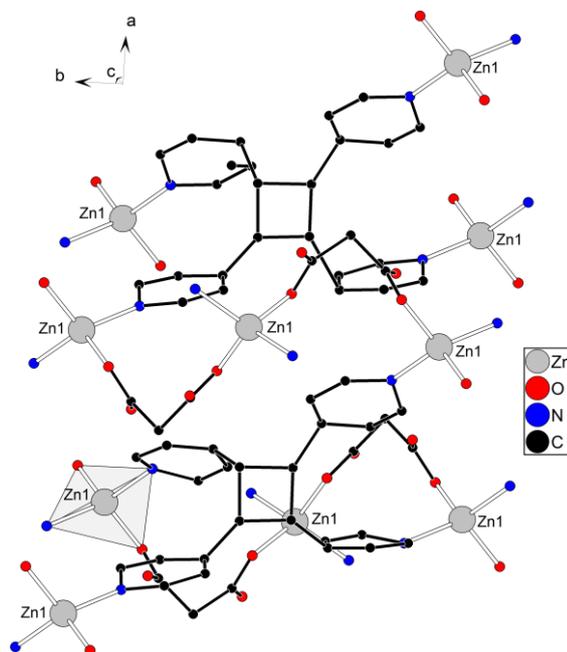


Рисунок 43.2 – Строение фрагмента $[Zn_2(tpcb)(Me_2mal)_2]$ в **40.2** (атомы водорода и метильные заместители не показаны) после облучения соединения **5.2** ($uv = 365$ нм; 8 часов).

Потеря молекул растворителя с последующими реакциями превращения монокристалла в монокристалл (на англ. single-crystal-to-single-crystal, SCSC) ранее наблюдалась в других карбоксилатах цинка (II) [128,129], однако, данная реакция является новым примером двухстадийного процесса SCSC. Реакция протекает с изменением пространственной группы ($P2_1/c \rightarrow Pnna$) и, несмотря на потерю растворителя, приводит к увеличению объема ячейки на 1.5%. Данные 1H ЯМР свидетельствуют о том, что продукт реакции содержит только *rtct*-изомер, как это предполагалось из предварительной организации лигандов внутри кристалла.

Данные ^1H ЯМР и РФА указывают на то, что преобразование молекул *bpe* в образце было незавершенным (см. приложение П5.1 и П1.2). Поскольку и исходное соединение, и продукт реакции представляют собой каркасные координационные полимеры, фотоиницируемый процесс в **5.2** имеет тип $3\text{D} \rightarrow 3\text{D}'$. Предположив полную конверсию полимера в $[\text{Zn}_2(\text{tpcb})(\text{Me}_2\text{mal})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, была оценена топология облученного образца как 4,4,4-координированная сеть с точечным символом $\{4 \cdot 6^4 \cdot 8\} \{6^5 \cdot 8\} \{4^3 \cdot 6^3\}$, которая представляет собой новую топологическую сетку.

В соединении $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2](\text{HEt}_2\text{mal})_2$ (**13.2**) оба потенциально мостиковых лиганда не выполняют мостиковую функцию. Однако, параллельная ориентация молекул **13.2** (рис. 44.2) в кристаллической упаковке стабилизируются межмолекулярными связями $\text{O} \cdots \text{N}$. Лиганды *bpe* расположены в параллельных плоскостях и расстояние между эквивалентными атомами составляет $3.7366(3) \text{ \AA}$. Во время УФ-облучения происходит $0\text{D} \rightarrow 1\text{D}$ $[2+2]$ -фотоциклоприсоединение с образованием $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2]_{0.15}[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{tpcb})]_{0.85}(\text{HEt}_2\text{mal})_4\}_n$. Взаимное расположение лигандов *bpe* в **13.2** позволяет *rcftt*-тетраakis(4-пиридил)циклобутановому фрагменту действовать как мостиковому лиганду.

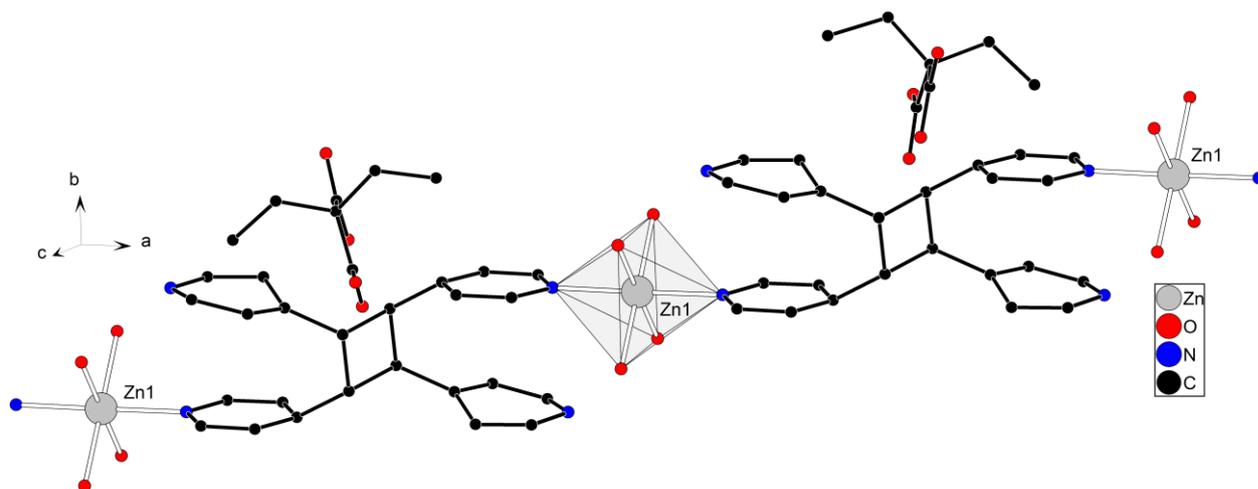


Рисунок 44.2 – Фрагмент цепи в $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2]_{0.15}[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{tpcb})]_{0.85}(\text{HEt}_2\text{Mal})_4\}_n$ (**41.2**) (непрореагировавшие диганды *bpe* и атомы водорода и не показаны).

Реакция проходит по типу «монокристалл \rightarrow монокристалл», поэтому полученное соединение также подходит для рентгеноструктурного анализа. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что после облучения в течение 3 часов монокристалл содержал 15% исходного вещества. Дальнейшее облучение этого же монокристалла не приводит к увеличению выхода продукта реакции. Присутствие как молекул *bpe*, так и *rcftt*-тетраakis(4-

пиридил)циклобутана также было продемонстрировано рентгенофазовым анализом (см. приложение П6.1) и данными ^1H ЯМР (см. приложение П2.2).

При облучении монокристалла $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})(\text{Amal})_2]_n$ (**3.2**) (рис. 45.2) в течение 16 часов при комнатной температуре фотореакция протекала по типу монокристалл \rightarrow монокристалл с частичным распадом монокристалла. Дальнейшее облучение привело к его растрескиванию. Согласно результатам, полученным для лучшего монокристалла продукта фотореакции $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Amal})_{1.25}(\text{bpcbm})_{0.75}(\text{bpe})_{0.25}]_n$ (**42.2**) (рис. 46.2), после облучения сохраняется моноклинная кристаллическую систему, что позволило отнести его пространственную группу к Pn .

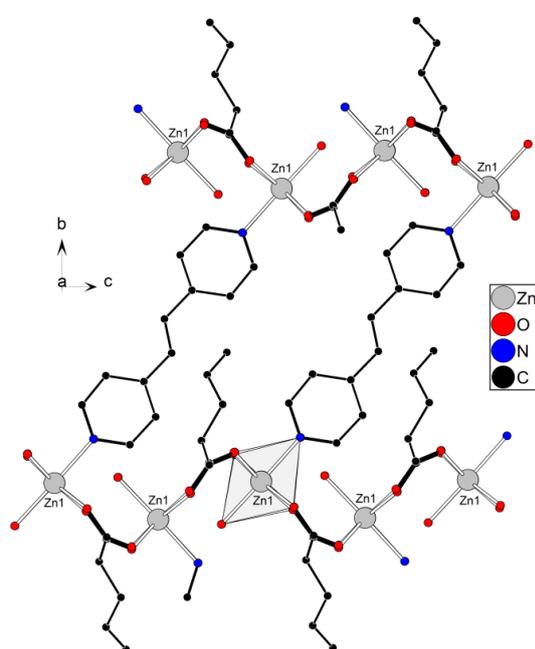


Рисунок 45.2 – Фрагмент каркасного полимера $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})(\text{Amal})_2]_n$ (**3.2**) (атомы водорода не показаны).

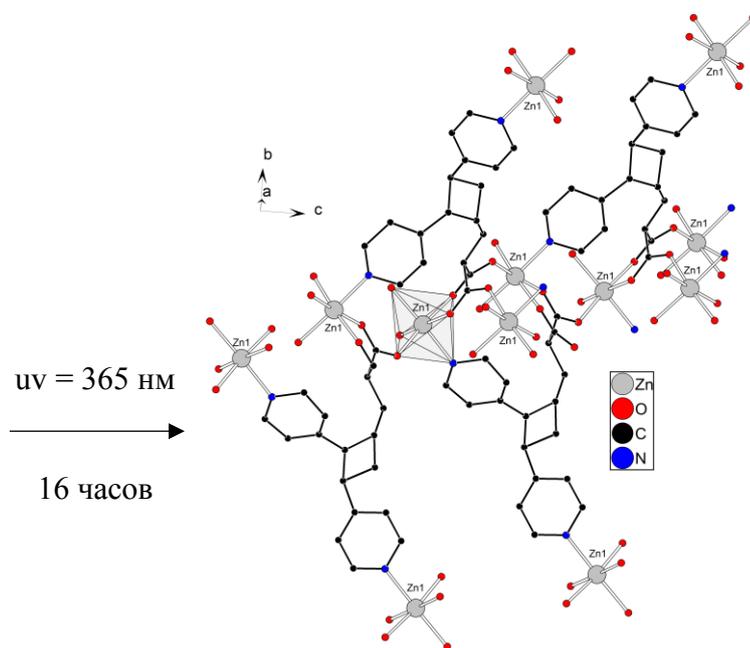


Рисунок 46.2 – Фрагмент $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Amal})_{1.25}(\text{bpcbm})_{0.75}(\text{bpe})_{0.25}]_n$ (**42.2**) (атомы водорода и bpe не показаны).

Асимметричная единица для **42.2** увеличена вдвое по сравнению с **3.2**, и только половина атомов $\text{Zn}(\text{II})$ и анионов упорядочена. Остальные разупорядочены по двум позициям, соответствующим исходному соединению **3.2** и продукту реакции **42.2**. Заселенность двух позиций, уточненная по данным рентгеноструктурного анализа, показала конверсию bpe почти 75%. Таким образом, после 16 часов облучения состав продукта реакции составляет $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Amal})_{1.25}(\text{Bpcbm})_{0.75}(\text{bpe})_{0.25}]_n$ (**42.2**) ($\text{Bpcbm} = 2\text{-}(((1R,2S,3S)\text{-}2,3\text{-ди(пиридин-4-ил)циклобутил)метил)малонат}$). Также было обнаружено, что данные ^1H ЯМР образца **3.2**,

облученного в течение 20 часов, показывают более высокую степень конверсии, равную 80% (см. приложение ПЗ.2). В **42.2** фрагмент *Wrcbmal* можно рассматривать как гексадентатный хелатно-мостиковый лиганд, координированный с пятью атомами металла, тогда как молекулы *bpe* и *Amal* соединяют два и три атома $Zn(II)$ соответственно, таким образом, была проведена $3D \rightarrow 3D'$ реакция с изменением топологии.

В реакции *кросс*-[2+2]-фотоциклоприсоединения между аллилмалоновой кислотой и 1,2-бис(4-пиридил)этиленом (*bpe*) наблюдается необычное поведение. Это особенно интересно, так как большинство подобных реакций в координационных полимерах происходит с участием фотоактивных лигандов, содержащих кратные связи, сопряжённые с ароматическими системами (1,2-бис(4-пиридил)этиленом, 1,4-бис[2-(4-пиридил)этинил]бензолом, 4-стирилпиридином), что усиливает фотоактивность за счёт делокализации электронной плотности. В данном случае реакция между аллилмалоновой кислотой и *bpe* демонстрирует, что такие сопряженные структуры не являются необходимым условием для успешного твердофазного [2+2]-циклоприсоединения, что расширяет представления о фотоциклоприсоединениях и возможностях их применения в более широком круге химических систем.

Оба метода (РСА и 1H ЯМР) показывают, что при облучении получается только один из четырех теоретически возможных диастереоизомеров *Wrcbmal* (изомер 1*R*,2*S*,3*S*), а монокристалл **42.2** содержит рацемическую смесь двух энантиомеров. По-видимому, взаимное расположение фрагментов *bpe* и *Amal* в кристалле **3.2** при низких температурах способствует образованию изомера 1*S*,2*S*,3*S*. Чтобы проверить, так ли это при более высоких температурах, были проведены дополнительные рентгеноструктурные эксперименты **3.2** при 300 и 375 К. Даже при 375 К не обнаружено никаких признаков «педального» движения лигандов *bpe*, а аллильная группа *Amal* разупорядочена как при комнатной (300 К), так и при высоких (375 К) температурах. В одном из двух положений олефиновые группы почти параллельны с межцентроидным расстоянием 4.035(5) Å. В другом случае их непараллельная ориентация препятствует протеканию фотореакции, хотя межцентроидное расстояние меньше (3.995(5) Å). Следовательно, фотореакция, инициируется сильным тепловым движением аллильной группы при комнатной температуре и при нагревании, поскольку она отсутствует при температуре жидкого азота, и нет никаких признаков изомера 1*S*,2*S*,3*S*, ожидаемых при низкотемпературном рентгеноструктурном эксперименте.

Для увеличения конверсии *bpe* облучали образец **3.2** УФ излучением в течение 48 часов. Хотя полученный продукт не удалось охарактеризовать методом РСА из-за растрескивания

монокристалла, его дифрактограмма указывает на то, что его состав отличается от состава исходного образца или образца, облученного в течение 16 часов облучения (рис. 47.2). По данным ^1H ЯМР, степень конверсии сохраняется на уровне 80% даже после 48 ч облучения.

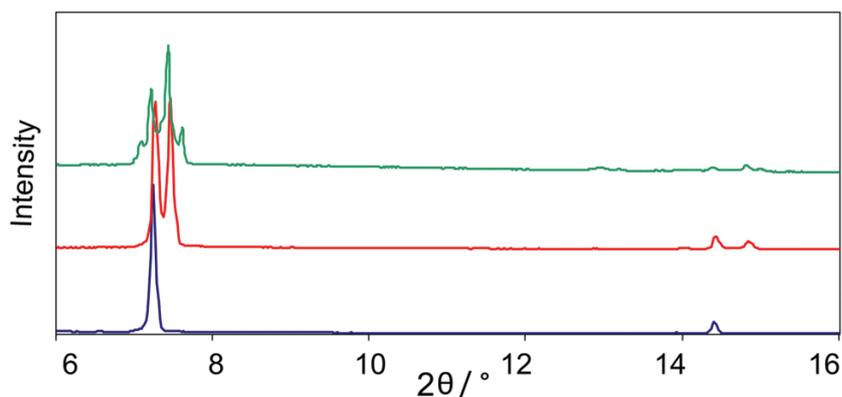


Рисунок 47.2 – Данные рентгенофазового анализа для **42.2** до УФ-облучения (синяя), после облучения в течение 16 часов (красная), после облучения в течение 48 часов (светло-зелёная).

Стоит отметить, что в кристалле **42.2** атомы Zn(II) и молекулы воды также меняют свое положение при облучении, в результате чего слои $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{Vpсbmal})]$ сдвинуты более чем на 1 Å относительно исходной структуры $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{Amal})]$. В 1964 году Коэн и Шмидт постулировали, что реакции в твердом состоянии протекают с минимальным движением атомов и молекул [142]. Однако растущее число примеров, нарушающих этот принцип, позволило Кауппу разработать трехстадийную (фазовое восстановление, фазовое превращение, распад кристалла) теорию реакций твердого тела. Основываясь на данных атомно-силовой микроскопии, он предложил движение атомов и молекул на большие расстояния, которое включает в себя «существенный массоперенос», что действительно было продемонстрировано для ряда реакций без растворителя, где происходил массоперенос внутри реакционных полостей или вдоль слабосвязанных плоскостей скольжения [143-145]. Ранее описанные процессы типа Кауппа изучались преимущественно в кристаллах малых органических молекул, но можно понять и образование двух типов слоев ($[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{Amal})]$ и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{Vpсbmal})]$) в реакции и их смещение относительно друг друга, что подтверждается данными РСА и может быть объяснено на основе значительной молекулярной подвижности вдоль плоскостей скольжения, связанных N-содержащими лигандами.

В соединении $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{cbdc})]_2[\text{Zn}_2(\text{tpcb})(\text{cbdc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**43.2**), полученном облучением УФ-светом соединения $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{cbdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**15.2**) в течение 8 ч, окружение атома Zn(II) также принимает тетраэдрическую геометрию, а анион действует как бидентатно-мостиковый

лиганд. Таким образом, цепочки $\{Zn(cbdc)\}_n$ сохраняют параллельную упаковку (рис. 48.2). Лиганд *trcb* действует как мостиковый тетрадентатный лиганд, связывающий параллельные цепи $\{Zn(cbdc)\}$ друг с другом. В этом случае и $Zn(II)$, и *trcb* действуют как 4-связные узлы трехпериодической сети, поэтому топология этой архитектуры отличается от топологии в **15.2**.

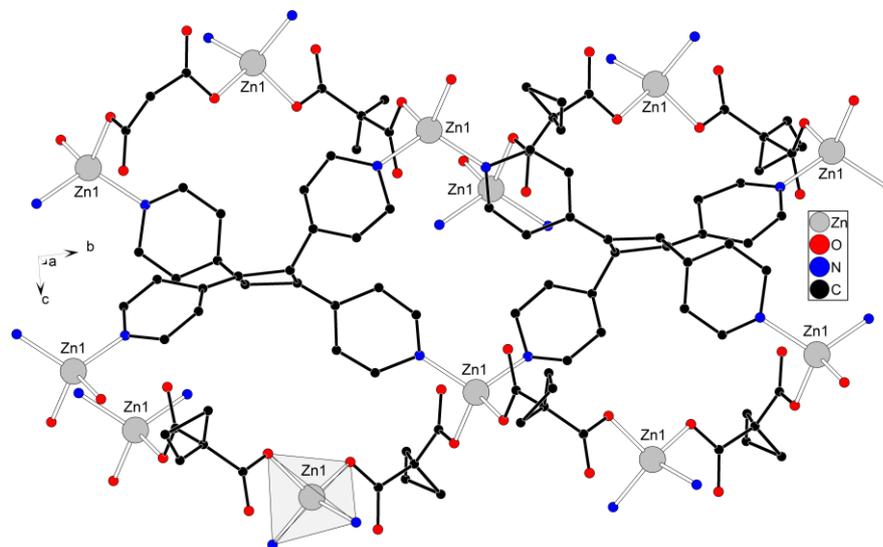


Рисунок 48.2 – Фрагмент $[Zn_2(trcb)(cbdc)_2]$ в **43.2** (атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны).

В данном эксперименте был проведён анализ того, может ли дегидратация перед облучением влиять на коэффициент конверсии $[2+2]$ -циклоприсоединения, как это наблюдалось ранее для некоторых других соединений [146]. Навеску $\{[Zn(bpe)(cbdc)] \cdot H_2O\}_n$ (**15.2**) нагревали на воздухе при $120^\circ C$ до постоянной массы, а затем дополнительно облучали в течение 8 ч. Рентгенофазовый анализ обезвоженного образца **15.2** показал, что образцы обладают параметрами элементарной ячейки, аналогичными параметрами моноклинной ячейки исходного соединения **15.2**. После облучения обезвоженные образцы были преобразованы посредством фотохимической реакции в ромбическую фазу с параметрами элементарной ячейки, аналогичными параметрам **43.2**. По данным 1H ЯМР, предварительная дегидратация также снижает конверсию *bpe* в *trcb* с 64 до 30%.

Хотя лиганды *bpe* в $\{[Cu_4(bpe)_3(mal)_4] \cdot 6H_2O\}_n$ соединяют параллельные цепи $\{Cu_4(mal)_4\}$, как и в других комплексах $[CuL(R_2mal)]$, общие расстояния между их центрами ближе 4.5 \AA , необходимых для фотореакции, поскольку цепи $\{Cu(mal)\}$ в этом полимере имеют зигзагообразную форму, а соседние лиганды *bpe* не параллельны (рис. 49.2). Соответствующие расстояния между центроидами олефиновых фрагментов составляют $3.611(3)$ и $3.729(3) \text{ \AA}$. Взаимодействие молекул *bpe* с более близким расположением олефиновых фрагментов должно

приводить к образованию *rtct*-изомера 1,2,3,4-тетракис(пиридин-4-ил)циклобутана (trcb), тогда как из двух молекул с большим межатомным расстоянием, но параллельным расположением олефиновых фрагментов, должен образоваться *rctt*-изомер trcb. Таким образом, представляло интерес проверить, может ли в кристалле $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ протекать твердофазная реакция, и выяснить, какая из соседних молекул bpe будет легче взаимодействовать друг с другом.

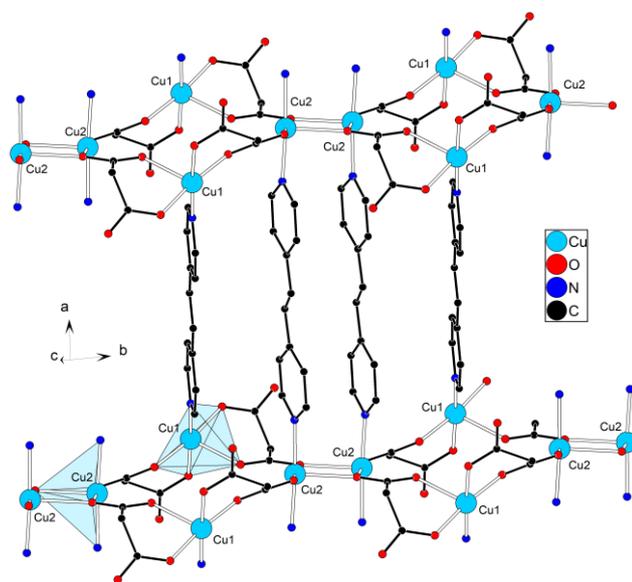


Рисунок 49.2 – Строение слоя полимера $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (атомы водорода и сольватная вода не показаны).

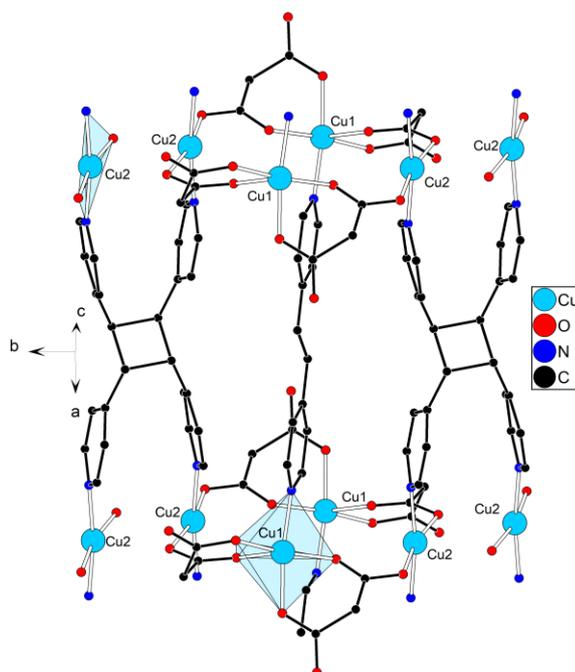


Рисунок 50.2 – Строение $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})(\text{trcb})(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (44.2) (атомы водорода и сольватная вода не показаны).

Монокристалл $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ подвергался облучению в течение 6 ч, а затем вновь исследовалась его кристаллическая структура. Отмечено, что в этом кристалле фотоиницированная реакция [2+2]-циклоприсоединения протекает по SCSC принципу. Фрагмент такой кристаллической структуры изображен на рис. 50.2. Был получен только *rcctt*-изомер *trcb*. Таким образом, только два параллельных фрагмента в $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ вступают в реакцию с образованием $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})(\text{trcb})(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (44.2). Полученный *trcb* действует как μ_4 -мостиковый лиганд. Поскольку реакция происходила между молекулами внутри координационного полимера, полученная сетка также была двухпериодической, но имела новую топологию лежащей в ее основе сетки. В частности, точечный символ сети 3,3,4,5-*c*, в которой все мостиковые лиганды упрощены (4-координированный узел соответствует *trcb*, а атомы меди действуют как 3- и 5-координированные узлы, и *mal* – 3-координированный узел) равен $\{4 \cdot 6^2\}_2 \{4^2 \cdot 6^3 \cdot 8\} \{4^6 \cdot 6^2 \cdot 8^2\}_2 \{6^3\}_2$.

Отметим, что в настоящее время при синтезе каких-либо серий соединений достаточно часто используется понятие «тонкой настройки». Оно подразумевает возможность достижения каких-то заданных параметров за счет варьирования однотипных лигандов. Полученные в данной работе результаты позволяют продемонстрировать наглядные примеры подобной «тонкой настройки». Так одной из задач было получение кристаллов, в которых олефиновые фрагменты имеют взаимную ориентацию благоприятную для фотоиндуцированного [2+2]-циклоприсоединения. В полученных рядах соединений можно увидеть, как варьирование исходных соединений и условий синтеза могут приводить к достижению такой ориентации для сочетаний *bpe-bpe*, или Amal^{2-} -*bpe*. Наличие данных рентгеноструктурного анализа позволяет продемонстрировать движение от совсем неблагоприятной взаимной ориентации к оптимальной для фотохимической реакции. Данный пример интересен тем, что демонстрация «тонкой настройки» является достаточно очевидной наглядной и может быть охарактеризованы конкретными геометрическими параметрами и графическими иллюстрациями.

ВЫВОДЫ

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

6. Показана возможность протекания реакции *кросс*-[2+2]-фотоциклоприсоединения по типу «монокристалл-монокристалл» на примере МОКП $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})(\text{Amal})_2]_n \rightarrow [\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Amal})_{1.25}(\text{brcbmal})_{0.75}(\text{bpe})_{0.25}]_n$ по типу реакции 3D \rightarrow 3D' с образованием 2-(((1R,2S,3S)-2,3-ди(пиридин-4-ил)циклобутил)метил)малоната (brcbmal).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kapelewski M.T. Record High Hydrogen Storage Capacity in the Metal–Organic Framework Ni₂(*m*-dobdc) at Near-Ambient Temperatures / Kapelewski M.T., Runčevski T., Tarver J.D., Jiang H.Z., Hurst K.E., Parilla P.A., Ayala A., Gennett T., FitzGerald S.A., Brown C.M., Long J.R. // *Chem. Mater.* – 2018. – V. 30. – P. 8179–8189.
2. Britt D. Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases / Britt D., Tranchemontagne D., Yaghi O.M. // *PNAS.* – 2008. – V. 105. – P. 11623–11627.
3. Alhamami M. A Review on Breathing Behaviors of Metal-Organic-Frameworks (MOFs) for Gas Adsorption / Alhamami M., Doan H., Cheng C.H. // *Materials.* – 2014. – V. 7. – P. 3198–3250.
4. Lawson H.D. Metal–Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective / Lawson H.D., Walton S.P., Chan C. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2021. – V. 13. – P. 7004–7020.
5. Ibrahim M. Anti-cancer Drug Delivery Using Metal Organic Frameworks (MOFs) / Ibrahim M., Sabouni R., Hussein G.A. // *Curr. Med. Chem.* – 2017. – V. 24, № 2. – P. 193–214.
6. Sun C.Y. Metal-organic frameworks as potential drug delivery systems / Sun C.Y., Qin C., Wang X.L., Su Z.M. // *Expert Opin. Drug Deliv.* – 2013. – V. 10. – P. 89–101.
7. Medishetty R. Thermally reversible single-crystal to single-crystal transformation of mononuclear to dinuclear Zn(II) complexes by [2+2] cycloaddition reaction / Medishetty R., Yap T.T.S., Koh L.L., Vittal, J.J. // *ChemicalComm.* – 2013. – V. 49. – P.9567–9569.
8. Sherman D.A. Reversible single crystal-to-single crystal double [2+2] cycloaddition induces multifunctional photo-mechano-electrochemical properties in framework materials / Sherman D.A., Murase R., Duyker S.G., Gu Q., Lewis W., Lu T., Liu Y., D'Alessandro D.M. // *Nat. Commun.* – 2020. – V. 11. – P. 2808.
9. Dutta B. The sunlight-driven photosalient effect of a 1D coordination polymer and the release of an elusive cyclobutane derivative / Dutta B., Sinha C., Mir M.H. // *ChemComm.* – 2019. – V. 55. – P. 11049–11051.
10. Ma L.L. Supramolecular Control of Photocycloadditions in Solution: In Situ Stereoselective Synthesis and Release of Cyclobutanes / Ma L.L., An Y.Y., Sun L.Y., Wang Y.Y., Hahn F.E., Han Y.F. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2019. – V. 131. – P. 4026–4031.
11. Hutchins K.M. Nanocrystals of a Metal–Organic Complex Exhibit Remarkably High Conductivity that Increases in a Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation / Hutchins K.M., Rupasinghe T.P., Ditzler L.R., Swenson D.C., Sander J.R., Baltrusaitis J., Tivanski A.V., MacGillivray L.R. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 6778–6781.

12. Sato H. Photochemical cycloaddition on the pore surface of a porous coordination polymer impacts the sorption behavior / Sato H., Matsuda R., Mir M.H., Kitagawa S. // *ChemComm.* – 2012. – V. 48. – P. 7919–7921.
13. Sinnwel M.A. Halogen-Bond-Templated [2+2] Photodimerization in the Solid State: Directed Synthesis and Rare Self-Inclusion of a Halogenated Product / Sinnwel M.A., MacGillivray L.R. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – P. 3477–3480.
14. Schmidt G.M.J. Photodimerization in the solid state / Schmidt G.M.J. // *Pure Appl. Chem.* – 1971. – V. 27. – P. 647–678.
15. Batten S.R. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013) / Batten S.R., Champness N.R., Chen X.M., Garcia-Martinez J., Kitagawa S., Öhrström L., O’Keeffe M., Paik Suh M., Reedijk J. // *Pure Appl. Chem.* – 2013. – V. 85. – P. 1715–1724.
16. Kubel F. Polymeric Dimethyl-and Diphenylglyoximato Complexes of Cobalt and Iron with 4,4'-Bipyridine as a Bridging Ligand. The Crystal Structure of Bis(dimethylglyoximato)4,4'-bipyridine Cobalt(II) / Kubel F., Strahle J. // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 1982. – V. 37. – P. 272–275.
17. Kitagawa S. Synthesis of the Novel Infinite-Sheet and -Chain Copper(I) Complex Polymers $\{[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_{3/2}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_6 \cdot 0.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\}_\infty$ and $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2)_3](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ and Their X-ray Crystal Structures / Kitagawa S., Munakata M., Tanimura T. // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31. – P. 1714–1717.
18. Abrahams B.F. Infinite square-grid $[\text{Cd}(\text{CN})_2]_n$ sheets linked together by either pyrazine bridges or polymerisable 1,4-bis(4-pyridyl)butadiene bridges arranged in an unusual criss-cross fashion / Abrahams B.F., Hardie M.J., Hoskins B.F., Robson R., Sutherland E.E. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1994. – P. 1049–1050.
19. Constable E.C. A new ligand for the self assembly of starburst coordination oligomers and polymers / Constable E.C., Cargill Thompson A.M.W. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1992. – P. 617–619.
20. Shibata Y. CAN 11:5339 // *J. College Sci. Imperial Univ. Tokyo* – 1916. – V. 37. – P. 1–17.
21. Hofmann K.A. Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen / Hofmann K.A., Küspert F. // *Z. Anorg. Chem.* – 1897. – V. 15. – P. 204–207.
22. Kinoshita Y. The Crystal Structure of Bis(succinonitrilo)copper(I) Nitrate / Kinoshita Y., Matsubara I., Saito Y. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1959. – V. 32. – P. 741–747.
23. Kinoshita Y. The Crystal Structure of Bis(adiponitrilo)copper(I) Nitrate / Kinoshita Y., Matsubara I., Higuchi T., Saito Y. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1959. – V. 32. – P. 1221–1226.

24. Kinoshita Y. The Crystal Structure of Bis(glutaronitrilo)copper(I) Nitrate / Kinoshita Y., Matsubara I., Saito Y. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1959. – V. 32. – P. 1216–1221.
25. Aumüller A. A Radical Anion Salt of 2,5-Dimethyl-N,N'-dicyanoquinonediimine with Extremely High Electrical Conductivity / Aumüller A., Erk P., Klebe G., Hünig S., von Schütz J.U., Werner H.-P. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1986. – V. 25. – P. 740–741.
26. Hoskins B.F. Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments / Hoskins B.F., Robson R. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111. – P. 5962–5964.
27. Yaghi O.M. Open-Framework Solids with Diamond-Like Structures Prepared from Clusters and Metal-Organic Building Blocks / Yaghi O.M., Richardson D.A., Li G., Davis C.E., Groy T.L. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1995. – V. 371. – P. 15–19.
28. Yaghi O.M. Reticular synthesis and the design of new materials / Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N.W., Chae H.K., Eddaoudi M., Kim J. // *Nature.* – 2003. – V. 423. – P. 705–714.
29. Li H. Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate) / Li H., Eddaoudi M., Groy T.L., Yaghi O.M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – P. 8571–8572.
30. Kyotani T. Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels / Kyotani T., Nagai T., Inoue S., Tomita A. // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – P. 609–615.
31. Li H. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework / Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // *Nature.* – 1999. – V. 402. – P. 276–279.
32. Farha O.K. Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? / Farha O.K., Eryazici I., Jeong N.C., Hauser B.G., Wilmer C.E., Sarjeant A.A., Snurr R.Q., Nguyen S.T., Yazaydin A.Ö., Hupp J.T. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 15016–15021.
33. Adarsh N.N. Zn(II) metal–organic frameworks (MOFs) derived from a bis-pyridyl-bis-urea ligand: effects of crystallization solvents on the structures and anion binding properties / Adarsh N.N., Kumar D.K., Dastidar P. // *CrystEngComm.* – 2008. – V. 10. – P. 1565–1573.
34. Wang X. Delicate structural regulation and stepwise phase transformation of Cu(II) coordination assemblies directed by inorganic counterion / Wang X., Guo Y.M. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2015. – V. 60. – P. 115–118.
35. Cai D. Fabrication of hierarchical architectures of Tb-MOF by a “green coordination modulation method” for the sensing of heavy metal ions / Cai D., Guo H., Wen L., Liu C. // *CrystEngComm.* – 2013. – V. 15. – P. 6702–6708.

36. Kitagawa S. An Oxalate-Linked Copper(II) Coordination Polymer, $[\text{Cu}_2(\text{oxalate})_2(\text{pyrazine})_3]_n$, Constructed with Two Different Copper Units: X-ray Crystallographic and Electronic Structures / Kitagawa S., Okubo T., Kawata S., Kondo M., Katada M., Kobayashi H. // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34. – P. 4790–4796.
37. Hao X. Crystal structure and metamagnetic property of a 2-D layered complex, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_3)_2(\text{pyz})]_n$ (pyz = pyrazine) / Hao X., Wei Y., Zhang S. // *Chem. Commun.* – 2000. – P. 2271–2272.
38. Lu W.-G. Achiral and Chiral Coordination Polymers Containing Helical Chains: The Chirality Transfer Between Helical Chains / Lu W.-G., Gu J.-Z., Jiang L., Tan M.-Y., Lu T.-B. // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – V. 8. – P. 192–199.
39. Batten S.R. Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement / Batten S.R., Robson R. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1998. – V. 37. – P. 1460–1494.
40. Batten S.R. Topology of interpenetration / Batten S.R. // *CrystEngComm.* – 2001. – V. 3. – P. 67–72.
41. James S.L. Metal-organic frameworks / James S.L. // *Chem. Soc. Rev.* – 2003. – V. 32. – P. 276–288.
42. Noro S. Framework Engineering by Anions and Porous Functionalities of Cu(II)/4,4'-bpy Coordination Polymers / Noro S., Kitaura R., Kondo M., Kitagawa S., Ishii T., Matsuzaka H., Yamashita M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 2568–2583.
43. Rodríguez-Martin Y. The flexibility of molecular components as a suitable tool in designing extended magnetic systems / Rodríguez-Martin Y., Hernandez-Molina M., Delgado F.S., Pasan J., Ruiz-Perez C., Sanchiz J., Lloret F., Julve M. // *CrystEngComm.* – 2002. – V. 4. – P. 440–446.
44. Dimitrova G.I. Crystalline-structure of copper malonate, $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / Dimitrova G.I., Ablov A.V., Kiosse G.A., Popovich G.A., Malinovskii T.I., Burshtein I.F. // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* – 1974. – V. 216. – P. 1055.
45. Delgado F.S. High-dimensional malonate-based materials: Synthesis, crystal structures and magnetic properties of $[\text{M}_2(\text{mal})_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ M = Zn(II), Co(II); H₂ mal = malonic acid, L = pyrimidine, pyrazine / Delgado F.S., Sanchiz J., Ruiz-Perez C., Lloret F., Julve M. // *CrystEngComm.* – 2003. – V. 5. – P. 280–284.
46. Pasan J. Crystal engineering of 3-D coordination polymers by pillaring ferromagnetic copper(II)-methylmalonate layers / Pasan J., Sanchiz J., Lloret F., Julve M., Ruiz-Perez C. // *CrystEngComm.* – 2007. – V. 9. – P. 478–487.

47. Konar S. Syntheses of Two New 1D and 3D Networks of Cu(II) and Co(II) Using Malonate and Urotropine as Bridging Ligands: Crystal Structures and Magnetic Studies / Konar S., Mukherjee P.S., Drew M.G.B., Ribas J., Chaudhuri N.R. // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – V. 42. – P. 2545–2552.
48. Liu Q. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Property of $[\text{Mn}_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-hmt})]_n$: A Novel Three-Dimensional Network Self-Assembled by hmt (hmt = Hexamethylenetetramine and mal = Malonate) / Liu Q., Li B., Xu Z., Sun X., Yu K.-B., Li Y.-Z. // *J. Coord. Chem.* – 2003. – V. 56. – P. 771–777.
49. Liu Q. Three-dimensional five-connected coordination polymer $[\text{M}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-hmt})]_n$ with 4^46^6 topologies (M = Zn, Cu; hmt = hexamethylenetetramine) / Liu Q., Li Y.-Z., Song Y., Liu H., Xu Z. // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 4701–4705.
50. Mote K.R. Crystal engineering of molecular to nonmolecular metal malonates in the presence of piperazine: Role of metal ions in tuning architectures / Mote K.R., Thomas J., Ramanan A. // *Indian J. Chem.* – 2018. – V. 57A. – P. 1081–1090.
51. Boonmak J. Series of Copper(II) Coordination Polymers Containing Aminopyrazine and Different Carboxylato Bridges: Syntheses, Structures and Magnetic Properties / Boonmak J., Youngme S., Chaichit N., van Albada G.A., Reedijk J. // *Cryst. Growth Des.* – 2009. – V. 9. – P. 3318–3326.
52. Liu Q.B. Hydrothermal *in situ* ligand synthesis and self-assembly of a 3D pillar-layer framework with 2-fold interpenetrated *pcu* topology / Liu Q.B., Niu J.J. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2013. – V. 37. – P. 162–165.
53. Nfor E.N. Copper(II) malonate coordination frameworks with Amino-1,2,4-triazole: crystal structures and magnetic properties of $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{datz})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{atz})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / Nfor E.N., Eno E.A., Foba-Tendo J.N., Iniama G.E., Duke E.O., Offiong O.E. // *Zh. Strukt. Khim.* – 2012. – V. 53. – P. 1141–1147.
54. Yang Q. A 2D Nickel-based energetic MOFs incorporating 3,5-diamino-1,2,4-triazole and malonic acid: Synthesis, crystal structure and thermochemical study / Yang Q., Song X., Ge J., Zhao G., Zhang W., Xie G., Chen S., Gao S. // *J. Chem. Thermodynamics*. – 2016. – V. 92. – P. 132–138.
55. Liu H. Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures, and Luminescent Properties of Two Zinc(II) Coordination Polymers / Liu H., Jia A., Wang Z., Zhang L. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2015. – V. 641. – P. 1767–1771.
56. Perez-Yanez S. Analysis of the Interaction between Adenine Nucleobase and Metal-Malonate Complexes / Perez-Yanez S., Castillo O., Cepeda J., Garcia-Teran J.P., Luque A., Roman P. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – P. 3889–3899.

57. El Bakkali H. Metallo-Supramolecular Structures by Self-Assembly through Weak Interactions in Mixed Ligand Metal Complexes of Adenine and Malonate / El Bakkali H., Castiñeiras A., García-Santos I., González-Pérez J.M., Niclós-Gutiérrez J. // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14. – P. 249–260.
58. Caballero A.B. Toward a New Type of Multifunctional Metal - Organic Systems Based on Nucleobase Analogues: First Results Derived From The Use of Aliphatic α,ω -Dicarboxylates / Caballero A.B., Rodríguez-Dieguez A., Lezama L., Salas J.M. // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V. 12. – P. 3583–3593.
59. Yang E.-C. A Tetranuclear Cu^{II} -Based 2D Aggregate with an Unprecedented Tetradentate μ_4 -N1,N3,N7,N9-Adeninate Nucleobase / Yang E.-C., Zhao H.-K., Feng Y., Zhao X.-J. // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 3511–3513.
60. Li J. Crystal structure of a flexible self-assembled two-dimensional square network complex $[\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Li J., Zeng H., Chen J., Wang Q., Wu X. // *ChemComm.* – 1997. – P. 1213–1214.
61. Rodríguez-Martin Y. Crystal structure and magnetic properties of the flexible self-assembled two-dimensional square network complex $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})]$ (H_2mal = malonic acid and 4,4'-bpy = 4,4'-bipyridine) / Rodríguez-Martin Y., Ruiz-Perez C., Sanchiz J., Lloret F., Julve M. // *Inorganica Chim. Acta.* – 2001. – V. 318. – P. 159–165.
62. Gao E.J. Synthesis, Crystal Structure, and Fluorescence Properties of a Novel Coordination Polymer $[\text{Zn}(\text{L})(4,4'\text{-Bipyridine})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ / Gao E.J., Wang R.S., Lin L., Liu S. H., Sun T.D., Zhu M.C. // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2012. – V. 38. – P. 386–391.
63. Kim Y., Kim C. // *CCDC 944989: Experimental Crystal Structure Determination.* – 2016.
64. Lightfoot P. Metal–organic coordination frameworks based on mixed N- and O-donor ligands: crystal structures of $[\text{Co}(\text{phth})_2(\text{bipy})]$ and $[\text{Co}_2(\text{mal})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (phth = phthalate, mal = malonate, bipy = 4,4'-bipyridine) / Lightfoot P., Snedden A. // *J. Chem. Soc., Dalton trans.* – 1999. – P. 3549–3551.
65. Maji T.K. Magneto–Structural Correlations in 2D and 3D Extended Structures of Manganese(II)–Malonate Systems / Maji T.K., Sain S., Mostafa G., Lu T.-H., Ribas J., Monfort M., Chaudhuri N.R. // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – P. 709–716.
66. Cao X.-Q. Synthesis, Crystal Structure and Properties of a 3D Porous Coordination Polymer $\{[\text{Zn}_2(\text{mal})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2(\text{H}_2\text{O})_{0.25}\}_\infty$ (mal = malonate) / Cao X.-Q., Chen J.-X., Chen Y., Li H.-X., Ren Z.-G., Zhang Y., Lang J.-P. // *Acta Chim. Sin.* – 2006. – V. 64. – P. 2496–2500.

67. Duniz M. Metal-organic coordination frameworks based on mixed methylmalonate and 4,4'-bipyridine ligands: synthesis, crystal structure and magnetic properties / Duniz M., Pasan J., Fabelo O., Canadillas-Delgado L., Lloret F., Julve M., Ruiz-Perez C. // *New J. Chem.* – 2010. – V. 34. – P. 2515–2527.
68. Deniz M. Synthesis, Structural Analysis, and Magnetic Properties of Ethylmalonate-Manganese(II) Complexes / Deniz M., Pasan J., Ferrando-Soria J., Fabelo O., Canadillas-Delgado L., Yuste C., Julve M., Cano J., Ruiz-Perez C. // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 10765–10776.
69. Hyun M. Y. Zn^{II} coordination polymers constructed with malonate and bipyridyl ligands: Photoluminescence and heterogeneous catalytic reactivity / Hyun M. Y., Hwang I. H., Lee M. M., Kim H., Kim K. B., Kim C., Kim H.-Y., Kim Y., Kim S.-J. // *Polyhedron.* – 2013. – V. 53. – P. 166–171.
70. Zhang M.-L. Synthesis, Structure, and Luminescent Properties of Two 3D Pillared-Layer Networks with InS Topology / Zhang M.-L., Wang J.-J., Chen X.-L. // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2014. – V. 24. – P. 879–883.
71. Kim Y., Kim C. // CCDC 944987: Experimental Crystal Structure Determination. – 2016.
72. Kim C., Kim Y. // CCDC 944986: Experimental Crystal Structure Determination. – 2016.
73. Pasan J. Polymeric Networks of Copper(II) Phenylmalonate with Heteroaromatic N-donor Ligands: Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties / Pasan J., Sanchiz J., Ruiz-Perez C., Lloret F., Julve M. // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – P. 7794–7801.
74. Baldoma R. Combined Effects of Diamines and Carboxylate Bridges on Structural and Magnetic Properties of a Series of Polynuclear Copper(II) Complexes with 1,1-Cyclobutanedicarboxylic Acid / Baldoma R., Monfort M., Ribas J., Solans X., Maestro M. A. // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – P. 8144–8155.
75. Colacio E. Helical-Chain Copper(II) Complexes and a Cyclic Tetranuclear Copper(II) Complex with Single Syn-Anti Carboxylate Bridges and Ferromagnetic Exchange Interactions / Colacio E., Ghazi M., Kivekas R., Moreno J. M. // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – P. 2882–2890.
76. Wang X.-D. A novel three-dimensional malonate-bridged complex $\{[\text{Cu}_4(4,4'\text{-bpy})_8(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2\}_n$ / Wang X.-D., Liang M., Li L.-C., Jiang Z.-H., Liao D.-Z., Yan S.-P., Cheng P. // *Struct. Chem.* – 2007. – V. 18. – P. 5–8.
77. Zhu M.-C. Synthesis, characterization and cytotoxicity of a carboxylic ligand 2,2-bis(3-phenylpropyl) malonic acid and a corresponding Mn(II) complex / Zhu M.-C., Dai L., Gao E.-J., Lin L., Wang B., Liu L. // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 13352–13358.

78. Zhang Y. New Maze-Type Network Assembled by Copper(II) and 4,4'-Diaminodiphenylmethane: $\{[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4)\text{Cl}]\text{Cl}\}_2$ / Zhang Y., Nishiura M., Jianmin L., Wei D., Imamoto T. // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38. – P. 825–827.
79. Lin Z.-Z. Synthesis and Crystal Structure of a Macrocyclic Compound $[\text{Cu}(\text{dadm})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Lin Z.-Z., Jiang F.-L., Chen L., Hong M.-C. // *Chin. J. Struct. Chem.* – 2004. – V. 23. – P. 993.
80. Lin Z.-Z. Synthesis, structure and antimicrobial activity of a cyclic compound $[\text{Cu}(\text{Pmal})(\text{Dadm})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / Lin Z.-Z., Chen S.-Y., Zhou C.-Y., Zhang Y.-P., Lai Z.-Z., Chen J. // *Chin. J. Struct. Chem.* – 2013. – V. 32. – P. 381.
81. Lin Z. Magnetic, spectroscopic and structural properties of a copper cyclic compound / Lin Z., Chen S., Lai Z., Wang Y., Yang S. // *J. Coord. Chem.* – 2015. – V. 68. – P. 2121–2129.
82. Montney M.R. Structure and magnetic properties of a copper malonate/dipyridylamine layered coordination polymer with both *syn-anti* and *anti-anti* copper carboxylate chains / Montney M.R., LaDuca R.L. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2007. – V. 10. – P. 1518–1522.
83. Montney M.R. Three-dimensional acentric coordination polymers formed from the linkage of cobalt and nickel malonate quadratic layers through a kinked organodiimine: Synthesis, structure, thermal properties and magnetochemistry / Montney M.R., Supkowski R.M., LaDuca R.L. // *Polyhedron.* – 2008. – V. 27. – P. 2997–3003.
84. Farnum G.A. Structure and physical properties of substituted malonate divalent metal coordination polymers with dipyridylamine co-ligands: acentric chain, herringbone layer, and novel binodal network topologies / Farnum G.A., Nettleman J.A., LaDuca R.L. // *CrystEngComm.* – 2010. – V. 12. – P. 888–897.
85. Jin S.-W. Synthesis and characterization of Cu(II), Co(II) and Ni(II) coordination polymers containing bis(imidazolyl) ligands / Jin S.-W., Chen W.-Z. // *Polyhedron.* – 2007. – V. 26. – P. 3074–3084.
86. Jin S. Synthesis, spectral and crystallographic characterization of manganese(II) coordination polymers based on aliphatic dicarboxylate and flexible bis(imidazolyl) derivatives / Jin S., Chen W. // *Inorganica Chim. Acta.* – 2007. – V. 360. – P. 3756–3764.
87. Jin S. Five new metal(II) complexes with 3-D network structures based on carboxylate and bis(imidazole) ligands: syntheses and structures / Jin S., Wang D., Xu Y. // *J. Coord. Chem.* – 2012. – V. 65. – P. 1953–1969.
88. Basu T. Identification of Reaction Conditions That Can Reproducibly Lead to a Particular Vertex Geometry: Quest for a Robust and Reproducible Metal-Carboxylate Noncluster-type SBU /

- Basu T., Sparkes H.A., Bhunia M.K., Mondal R. // *Cryst. Growth Des.* – 2009. – V. 9. – P. 3488–3496.
89. Liu K. pH-value-controlled assembly of photoluminescent zinc coordination polymers in the mixed-ligand system / Liu K., Hu H., Sun J., Zhang Y., Han J., Wang L // *J. Mol. Struct.* – 2017. – V. 1134. – P. 174–179.
90. Ma L.-F. Self-Assembly of a Series of Cobalt(II) Coordination Polymers Constructed from H₂tbp and Dipyridyl-Based Ligands / Ma L.-F., Wang L.-Y., Wang Y.-Y., Batten S. R., Wang J.-G. // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 915–924.
91. Wang Q.-M. Assembly of Discrete, One-, Two-, and Three-Dimensional Silver(I) Supramolecular Complexes Containing Encapsulated Acetylide Dianion with Nitrogen-Donor Spacers / Wang Q.-M., Mak T. C. W. // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – P. 1637–1643.
92. Amiri M.G. Spectroscopy, thermal and structural studies of new Zn^{II} coordination polymer, [Zn₃(μ-bpa)_{4.5}(AcO)₃](ClO₄)₃·4.26H₂O / Amiri M.G., Morsali A., Hunter A.D., Zeller M. // *Solid State Sci.* – 2007. – V. 9. – P. 1079–1084.
93. Aslani A. Novel homochiral holodirected three-dimensional lead(II) coordination polymer, [Pb₂(μ-bpa)₃(μ-NO₃)₂(NO₃)₂]_n: Spectroscopic, thermal, fluorescence and structural studies / Aslani A., Morsali A., Zeller M. // *Solid State Sci.* – 2008. – V. 10. – P. 854–858.
94. Kim S.H. Construction of crystal structures of metal(II)-benzoates (M = Mn, Ni, Co, Cu, Zn, and Cd) and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane: Effects of metal coordination modes and their catalytic activities / Kim S.H., Park B.K., Song Y.J., Yu S.M., Koo H.G., Kim E.Y., Poong J.I., Lee J.H., Kim C., Kim S.-J., Kim Y. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362. – P. 4119–4126.
95. Garcia-Couceiro U. Rational Design of 2D Magnetic Metal–Organic Coordination Polymers Assembled from Oxalato and Dipyridyl Spacers / Garcia-Couceiro U., Castillo O., Luque A., Garcia-Teran J.P., Beobide G., Roman P. // *Cryst. Growth Des.* – 2006. – V. 6. – P. 1839–1847.
96. Sain S. A novel layered and pillared topology in a 3D open framework: synthesis, crystal structure and magnetic properties / Sain S., Maji T.K., Mostafa G., Lu T.-H., Chaudhuri N.R. // *New J. Chem.* – 2003. – V. 27. – P. 185–187.
97. Delgado F.S. Design of High-Dimensional Copper(II) Malonate Complexes with Exo-Polydentate N-Donor Ligands / Delgado F.S., Sanchiz J., Ruiz-Perez C., Lloret F., Julve M. // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – P. 5938–5948.
98. Manna S.C. Syntheses, Crystal Structures and Magnetic Properties of Carboxylato-Bridged Polymeric Networks of Mn^{II} / Manna S.C., Zangrando E., Drew M.G.B., Ribas J., Chaudhuri N.R. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – P. 481–490.

99. Lee D.N. Structure of poly[*diaqua*[μ -1,2-bis(pyridin-4-yl)ethane- κ^2 N:N']bis(μ_3 -cyclobutane-1,1-dicarboxylato- κ^3 O,O':O'':O''')dimanganese(II)] / Lee D.N., Kim Y. // *Acta Cryst.* – 2015. – V. E71. – P. m150–m151.
100. Deniz M. Synthesis, structural analysis, and thermal and spectroscopic studies of methylmalonate-containing zinc(II) complexes / Deniz M., Pasan J., Fabelo O., Canadillas-Delgado L., Lorenzo-Luis P., Lahoz F., Lopez D., Yuste C., Julve M., Ruiz-Perez C. // *C. R. Chimie.* – 2012. – V. 15. – P. 911–923.
101. Kim C., Kim Y. // CCDC 944992: Experimental Crystal Structure Determination. – 2016.
102. Kim C., Kim Y. // CCDC 944991: Experimental Crystal Structure Determination. – 2016.
103. Garcia H.C. Supramolecular structures of metal complexes containing barbiturate and 1,2-bis(4-pyridyl)-ethane / Garcia H.C., De Almeida F.B., Diniz R., Yoshida M.I., de Oliveira L.F.C. // *J. Coord. Chem.* – 2011. – V. 64. – P. 1125–1138.
104. Delgado F.S. Novel Malonate-Containing Coordination Compounds with Ligands Having N- and NO-Donors: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties / Delgado F.S., Jimenez C.A., Lorenzo-Luis P., Pasan J., Fabelo O., Canadillas-Delgado L., Lloret F., Julve M., Ruiz-Perez C. // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V. 12. – P. 599–614.
105. Kim C., Kim Y. // CCDC 944993: Experimental Crystal Structure Determination. – 2016.
106. Li B. Synthesis, structure and magnetic studies of two-dimensional network of Cu(II) polymer using malonate and 4,4'-azobispyridine ligands / Li B., Wang X., Zhang Y., Gao S., Zhang Y. // *Inorganica Chim. Acta.* – 2005. – V. 358. – P. 3519–3524.
107. Stone B.S. Steric effects on the structure of copper malonate coordination polymers containing 1,3-di(4-pyridyl)propane / Stone B.S., LaDuca R.L. // *Polyhedron.* – 2014. – V. 81. – P. 542–549.
108. Jana A.D. Acyclic water pentamer induces novel supramolecular ribbed sheet: Cooperativity and competitiveness of weak and covalent forces? / Jana A.D., Sata R., Mostafa G. // *J. Mol. Struct.* – 2010. – V. 966. – P. 64–68.
109. Deniz M. Pillaring Role of 4,4'-Azobis(pyridine) in Substituted Malonate-Containing Manganese(II) Complexes: Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties / Deniz M., Hernandez-Rodriguez I., Pasan J., Fabelo O., Canadillas-Delgado L., Yuste C., Julve M., Lloret F., Ruiz-Perez C. // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V. 12. – P. 4505–4518.
110. Zhang X. Rational combination of azo moiety and pyridine radical for the construction of photochromic metal-organic frameworks / Zhang X., Xia B., Li X.-Y., Ji K.-Y., Zhang S.-M., Wang Q.-L. // *J. Solid State Chem.* – 2020. – V. 287. – P. 121374.

111. Farnum G.A. *catena*-Poly[[[(dimethylmalonato- κ^2 O:O')](perchlorato- κ O)copper(II)]- μ -bis(3-pyridylmethyl)piperazinediium- κ^2 N¹:N⁴'] perchlorate dihydrate] / Farnum G.A., LaDuca R.L. // *Acta Cryst.* – 2008. – V. E64. – P. m1524.
112. Sopianik A.A. Exceptionally effective benzene/cyclohexane separation using a nitro-decorated metal–organic framework / Sopianik A.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Barsukova M.O., Dybtsev D.N., Fedin V.P. // *Chem. Commun.* – 2020. – V. 56. – P. 8241–8244.
113. Wen G.-L. Self-assembled coordination polymers of V-shaped bis(pyridyl)thiadiazole dependent upon the spacer length and flexibility of aliphatic dicarboxylate ligands / Wen G.-L., Wang Y.-Y., Zhang W.-H., Ren C., Liu R.-T., Shi Q.-Z. // *CrystEngComm.* – 2010. – V. 12. – P. 1238–1251.
114. Huang F.-P. Co(II)/Ni(II) coordination polymers incorporated with a bent connector: crystal structures and magnetic properties / Huang F.-P., Li H.-Y., Yu Q., Bian H.-D., Tian J.-L., Yan S.-P., Liao D.-Z., Cheng P. // *CrystEngComm.* – 2012. – V. 14. – P. 4756–4766.
115. Jiang C.-H. Metal- and anion-directed assemblies of Cu^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, and Zn^{II} coordination polymers based on a bent dipyridyl ligand 4-amino-3,5-bis(3-pyridyl)-1,2,4-triazole and malonic acid / Jiang C.-H., Qi Y.-M., Sun Y., Chi Q., Guo Y.-M. // *J. Mol. Struct.* – 2012. – V. 1017. – P. 65–71.
116. Liu H.-F. Three Co (II) Coordination Polymers Incorporated with a Bent Connector: Crystal Structures and Magnetic Properties / Liu H.-F., Li H.-Y., Yao P.-F., Shu C.-Y., Huang F.-P. // *Chin. J. Struct. Chem.* – 2019. – V. 38. – P. 587.
117. Adarsh N.N. Is a Crystal Engineering Approach Useful in Designing Metallogels? A Case Study / Adarsh N.N., Sahoo P., Dastidar P. // *Cryst. Growth Des.* – 2010. – V. 10. – P. 4976–4986.
118. Stone B.S. Stacked ring-like coordination complex molecules threaded by infinite water tapes / Stone B.S., LaDuca R.L. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2014. – V. 43. – P. 56–59.
119. Stone B.S. Unsubstituted and substituted copper malonate coordination polymers with isomeric dipyridylamide ligands: Chain, layer, diamondoid, and self-penetrated topologies / Stone B.S., Staples R.J., LaDuca R.L. // *Inorganica Chim. Acta.* – 2016. – V. 446. – P. 176–188.
120. Liu G. Ten polytorsional-amide-induced helical-based coordination polymers with difunctional electrochemical activities / Liu G., Zhao J., Liang S., Li Y., Chang Z., Wang X., Chen B. // *CrystEngComm.* – 2021. – V. 23. – P. 1263–1271.
121. Kalman C.J. Structural diversity and variable temperature magnetic properties in copper dimethylmalonate coordination polymers containing dipyridyl-type coligands / Kalman C.J., Stone B.S., LaDuca R.L. // *Polyhedron.* – 2019. – V. 170. – P. 674–682.

122. Cui J. Syntheses, Structures, Photochemical and Magnetic Properties of Novel Divalent Cd/Mn Coordination Polymers Based on a Semirigid Tripodal Carboxylate Ligand / Cui J., Yang Q., Li Y., Guo Z., Zheng H. // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – V. 13. – P. 1694–1702.
123. Rossin A. Synthesis, characterization and CO₂ uptake of a chiral Co(II) metal-organic framework containing a thiazolidine-based spacer / Rossin A., Di Credico B., Giambastiani G., Peruzzini M., Pescitelli G., Reginato G., Borfecchia E., Gianolio D., Lamberti C., Bordiga S. // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 10335–10344.
124. Dul M.-C. Supramolecular coordination chemistry of aromatic polyoxalamide ligands: A metallosupramolecular approach toward functional magnetic materials / Dul M.-C., Pardo E., Lescouëzec R., Journaux Y., Ferrando-Soria J., Ruiz-García R., Cano J., Julve M., Lloret F., Cangussu D., Pereira C.L.M., Stumpf H.O., Pasán J., Ruiz-Pérez C. // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254. – P. 2281–2296.
125. Gil-Hernandez B. Magnetic Ordering in Two Molecule-Based (10,3)-a Nets Prepared from a Copper(II) Trinuclear Secondary Building Unit / Gil-Hernandez B., Gili P., Vieth J.K., Janiak C., Sanchiz J. // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 7478–7490.
126. Yaghi O.M. Selective Guest Binding by Tailored Channels in a 3-D Porous Zinc(II)–Benzenetricarboxylate Network / Yaghi O.M., Davis C.E., Li G.M., Li H.L. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 2861–2868.
127. Yao X.-Q. Two Porous Zinc Coordination Polymers with (10,3) Topological Features Based on a N-Centered Tripodal Ligand and the Conversion of a (10,3)-d Subnet to a (10,3)-a Subnet / Yao X.-Q., Zhang M.-D., Hu J.-S., Li Y.-Z., Guo Z.-J., Zheng H.-G. // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – P. 3039–3044.
128. Zhao W. Syntheses, crystal structures and properties of novel zinc(II) complexes obtained by reactions of zinc(II) malonate with flexible multidentate ligands / Zhao W., Fan J., Okamura T., Sun W.-Y., Ueyama N. // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 2358–2365.
129. Wang S.N. Unprecedented interweaving of single-helical and unequal double-helical chains into chiral metal–organic open frameworks with multiwalled tubular structures / Wang S.N., Xing H., Li Y.Z., Bai J.F., Scheer M., Pan Y., You X.Z. // *Chem. Commun.* – 2007. – P. 2293–2295.
130. Wang S.N. Synthesis, structures and properties of nickel(II) and cobalt(II) metal-organic frameworks based on a flexible tricarboxylate ligand H₃TTG and different pyridyl-containing ligands / Wang S.N., Bai J.F., Li Y. Z., Pan Y., Scheer M., You X.Z. // *CrystEngComm.* – 2007. – V. 9. – P. 1084–1095.

131. Li M.X. Metal-Organic Frameworks Constructed from 2,4,6-Tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine / Li M.X., Miao Z.X., Shao M., Liang S.W., Zhu S.R. // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 4481–4489.
132. Berryman O.B. Structural Criteria for the Design of Anion Receptors: The Interaction of Halides with Electron-Deficient Arenes / Berryman O.B., Bryantsev V.S., Stay D.P., Johnson D.W., Hay B.P. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 48–58.
133. Sumida K. Synthesis and Hydrogen Storage Properties of $\text{Be}_{12}(\text{OH})_{12}(1,3,5\text{-benzenetribenzoate})_4$ / Sumida K., Hill M.R., Horike S., Dailly A., Long J.R. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 15120–15121.
134. Kitagawa S. Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds / Kitagawa S., Kondo M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1998. – V. 71. – P. 1739–1753.
135. Xiao B. High-Capacity Hydrogen and Nitric Oxide Adsorption and Storage in a Metal–Organic Framework / Xiao B., Wheatley P.S., Zhao X.B., Fletcher A.J., Fox S., Rossi A.G., Megson I.L., Bordiga S., Regli L., Thomas K.M., Morris R.E. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 1203–1209.
136. Serre C. Role of Solvent-Host Interactions That Lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks / Serre C., Mellot-Draznieks C., Surble S., Audebrand N., Filinchuk Y., Ferey G. // *Science.* – 2007. – V. 315. – P. 1828–1831.
137. Ni T.J. Coordination polymers of 1,3,5-tris(triazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene: synthesis, structure hydration reversible encapsulation, and catalysis oxidation of diphenylcarbonohydrazide / Ni T.J., Xing F.F., Shao M., Zhao Y.M., Zhu S.R., Li M.X. // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – P. 2999–3012.
138. Peedikakkal A.M.P. Solid-State Photochemical [2+2] Cycloaddition in a Hydrogen-Bonded Metal Complex Containing Several Parallel and Crisscross C=C bonds / Peedikakkal A.M.P., Vittal J.J. // *Chem. - Eur. J.* – 2008. – V. 14. – P. 5329–5334.
139. Rodríguez-Martín Y. Crystal structures and magnetic properties of two- and three-dimensional malonato-bridged manganese (II) complexes / Rodríguez-Martín Y., Hernández-Molina M., Sanchiz J., Ruiz-Pérez C., Lloret F., Julve M. // *Dalton Trans.* – 2003. – V. 11. – P. 2359–2365.
140. Kuz'mina L.G. Influence of the anion nature on styryl dye crystal packing and feasibility of the direct and back [2+2]-photocycloaddition reactions without single crystal degradation / Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Churakov A.V., Lermontova E.K., Howard J.A., Alfimov M.V., Gromov S.P. // *CrystEngComm.* – 2014. – V. 16. – P. 5364–5378.
141. Kuz'mina L.G. Design of crystal packings of styryl heterocycles and regularities of [2+ 2] photocycloaddition in their single crystals 8. Topochemical [2+ 2] autophotocycloaddition and back

- reaction in styryl dye of the benzothiazole series / Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Lermontova E.K., Howard J.A.K., Alfimov M.V. Gromov S.P. // Russ.Chem.Bull. – 2013. –V.62. – P. 1726–1739.
142. Cohen M.D. 383. Topochemistry. Part I. A survey / Cohen M.D., Schmidt G.M.J. // J. Chem. Soc. – 1964. – P. 1996–2000.
143. Kaupp G. Solid-state molecular syntheses: complete reactions without auxiliaries based on the new solid-state mechanism / Kaupp G. // CrystEngComm. – 2003. – V. 5. – P. 117–133.
144. Kaupp G. Photodimerization of Cinnamic Acid in the Solid State: New Insights on Application of Atomic Force Microscopy / Kaupp G. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1992. – V. 31. – P. 592–595.
145. Kaupp G. Anisotropic molecular movements in organic crystals by mechanical stress / Kaupp G., Schmeyers J., Hangen U.D. // J. Phys. Org. Chem. – 2002. – V. 15. – P. 307–313.
146. Medishetty R. A Step-by-Step Assembly of a 3D Coordination Polymer in the Solid-State by Desolvation and [2+ 2] Cycloaddition Reactions / Medishetty R., Tandiana R., Wu J., Bai Z., Du Y., Vittal J.J. // Chem. Eur. J. – 2015. – V.21. – P.11948–11953.

Приложение 1. Данные рентгенофазового анализа.

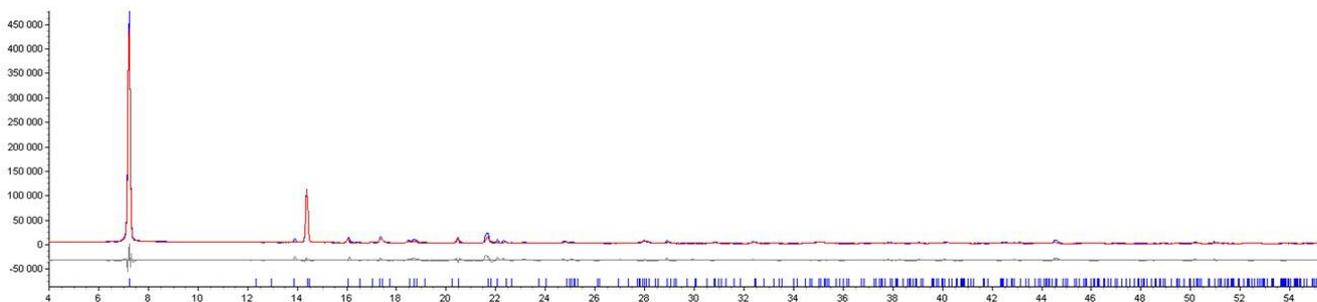


Рисунок П1.1 – Экспериментальная (синяя) и рассчитанная (красная) дифрактограмма для $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})(\text{Amal})_2]_n$ (3.2) и их разность. Анализ по Ритвельду показывает, что образец чистый с $R_{\text{bragg}} = 1.849\%$ и $R_{\text{wp}} = 12.629\%$.

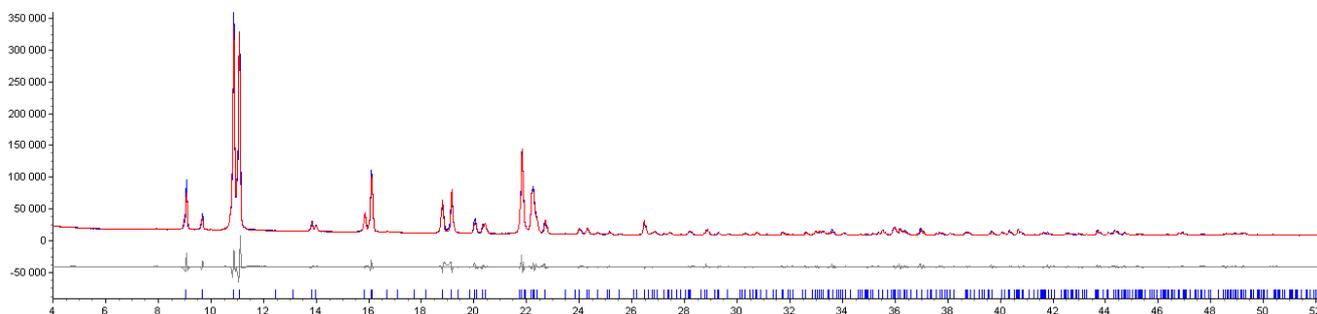


Рисунок П2.1 – Экспериментальная (синяя) и рассчитанная (красная) дифрактограмма для $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (5.2) и их разность (серая). Анализ по Ритвельду указывает на чистоту образца. $R_{\text{wp}}/R_{\text{bragg}} = 6.04/1.42\%$.

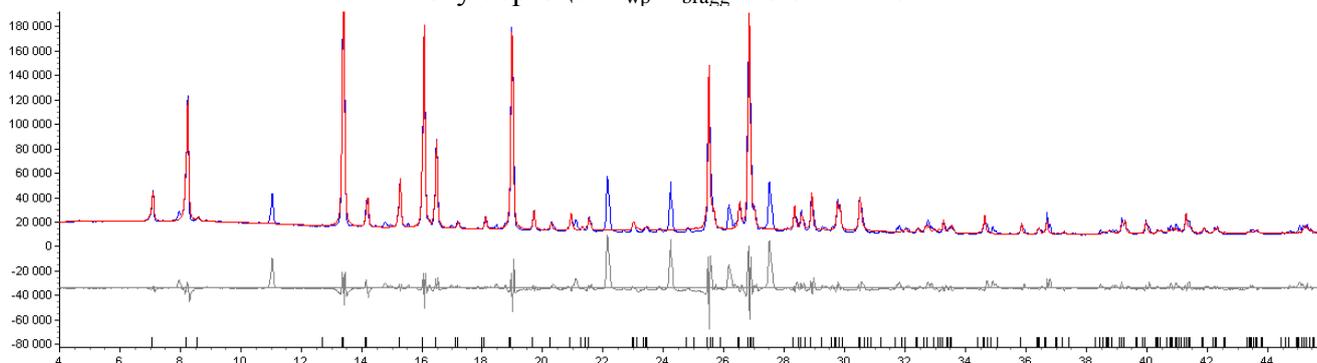


Рисунок П3.1 – Экспериментальная (синяя) и рассчитанная (красная) дифрактограмма для $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2](\text{HEt}_2\text{mal})_2$ (13.2) и их разность (серая). Анализ Ритвельда указывает, что образец состоит в основном из целевого продукта. Присутствует некоторая примесь, которую нам не удалось определить.

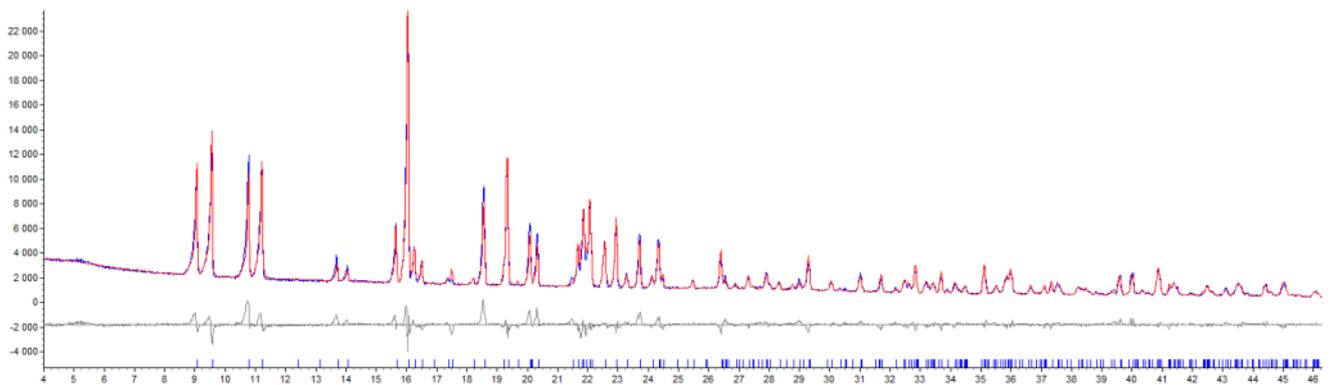


Рисунок П4.1 – Экспериментальная (синяя) и рассчитанная (красная) дифрактограмма для $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{cbdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (15.2) и их разность (серая). $R_{\text{wp}}/R_{\text{bragg}} = 8.87/6.34\%$ указывает на чистоту соединения.

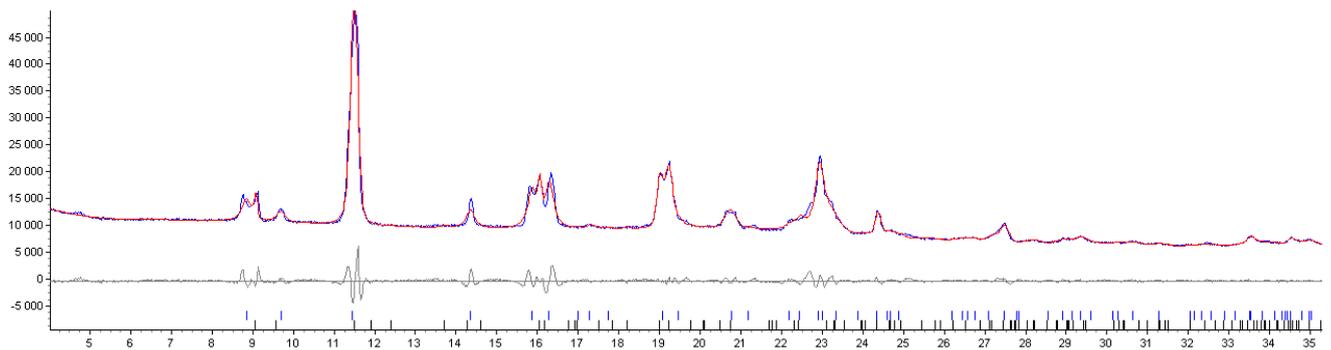


Рисунок П5.1 – Экспериментальная (синяя), рассчитанная (красная) дифрактограмма и их разностная кривая (серая) для $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (5.2), облучённого в течение 6 часов и их разность (серая). Анализ по Ритвельду показывает, что образец содержит фазы $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})]_2[\text{Zn}_2(\text{trcb})(\text{Me}_2\text{mal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в соотношении 1:1. $R_{\text{wp}} = 3.479\%$, а $R_{\text{bragg}} = 0.387/0.481\%$.

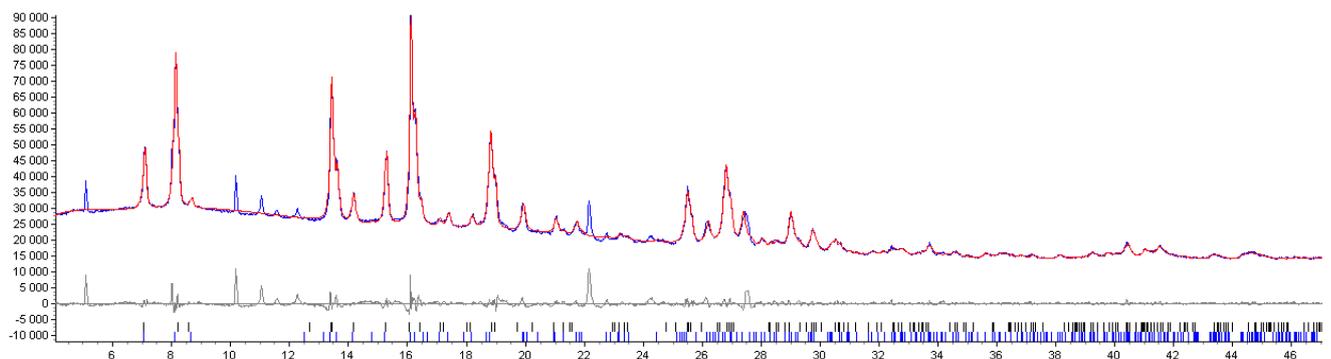


Рисунок П6.1 – Экспериментальная (синяя), рассчитанная (красная) дифрактограмма и их разностная кривая (серая) для $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2](\text{HEt}_2\text{mal})_2$ (13.2), облучённого в течение 6 часов. Анализ Ритвельда указывает, что образец состоит из $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2](\text{HEt}_2\text{mal})_2$ и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2]_{0.15}[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{trcb})]_{0.85}(\text{HEt}_2\text{mal})_4$ в соотношении 1 к 9 и содержит некоторую примесь. $R_{\text{wp}} = 3.193\%$ и $R_{\text{bragg}} = 0.215/0.304\%$.

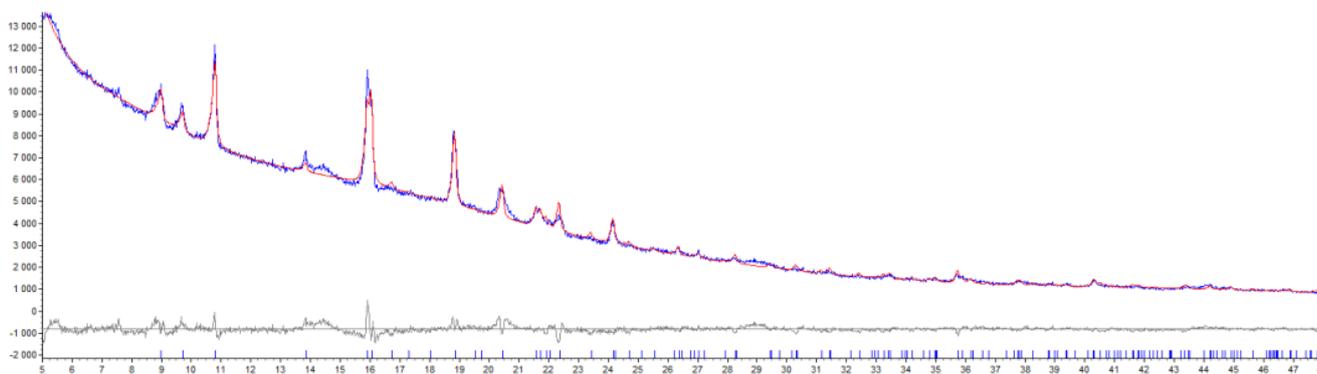


Рисунок П7.1 – Экспериментальная (синяя) и рассчитанная (красная) дифрактограмма и их разностная кривая (серая) для $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{cbdc})]_2[\text{Zn}_2(\text{tpcb})(\text{cbdc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**42.2**) (соединение **15.2** облучённое в течение 8 часов). $R_{\text{wp}}/R_{\text{bragg}} = 3.28/0.82\%$ указывает на чистоту образца.

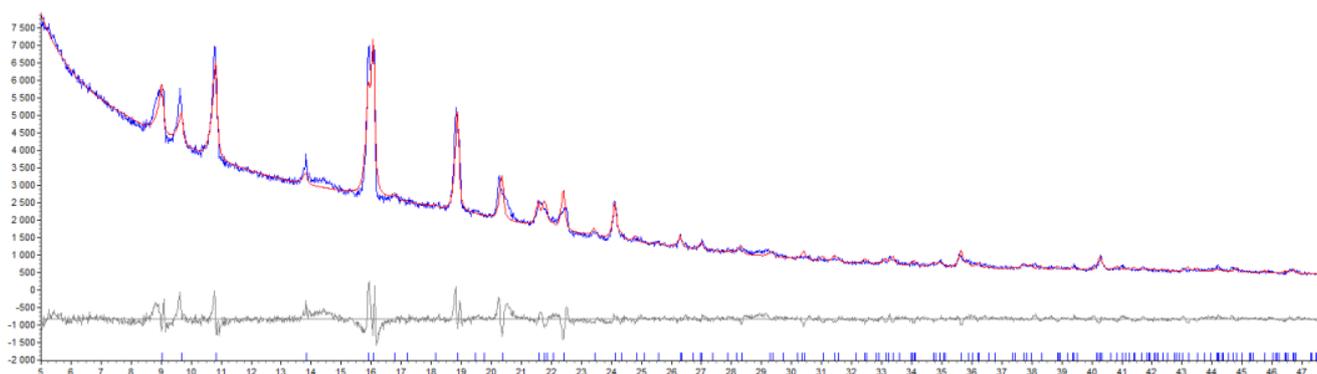


Рисунок П8.1 – Экспериментальная (синяя) и рассчитанная (красная) дифрактограмма и их разностная кривая (серая) для $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{cbdc})]_2[\text{Zn}_2(\text{tpcb})(\text{cbdc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**42.2**) (соединение **15.2** грели при 120°C в течение 3 часов, а затем облучали в течение 8 часов). $R_{\text{wp}}/R_{\text{bragg}} = 5.26/2.47\%$ указывает на чистоту образца.

Приложение 2. Данные ^1H ЯМР для координационных полимеров в d_6 -DMSO.

Спектры ^1H ЯМР были записаны на спектрометре Bruker FT-NMR с частотой 300 МГц и 400 MHz Varian INOVA 400 FT-NMR спектрометре (только для **15.2**), с TMS в качестве внутреннего стандарта.

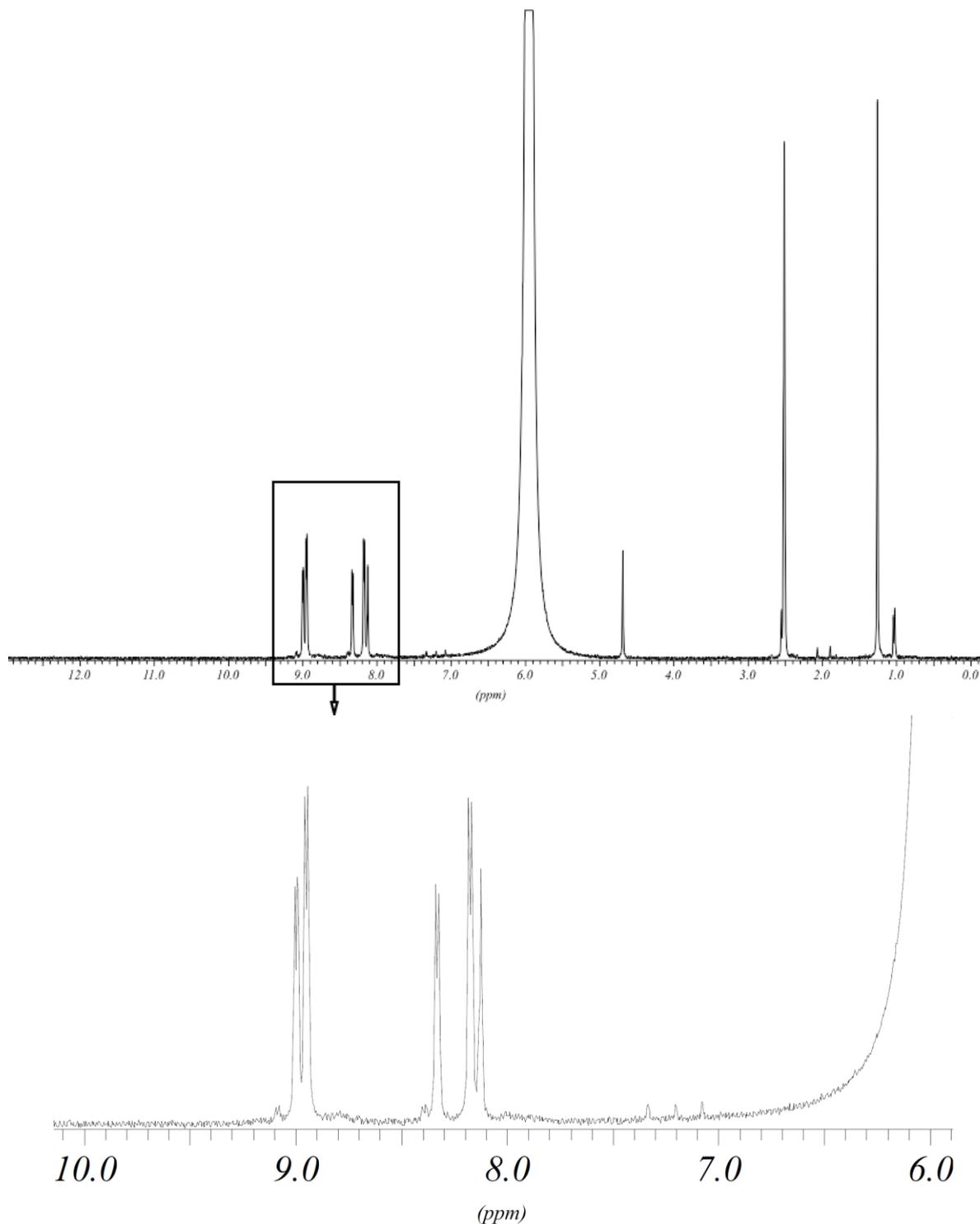


Рисунок П1.2 – ^1H ЯМР спектр $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{mal})]_2[\text{Zn}_2(\text{trcb})(\text{Me}_2\text{mal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**40.2**), растворённого в d_6 -DMSO с использованием капли HNO_3 .

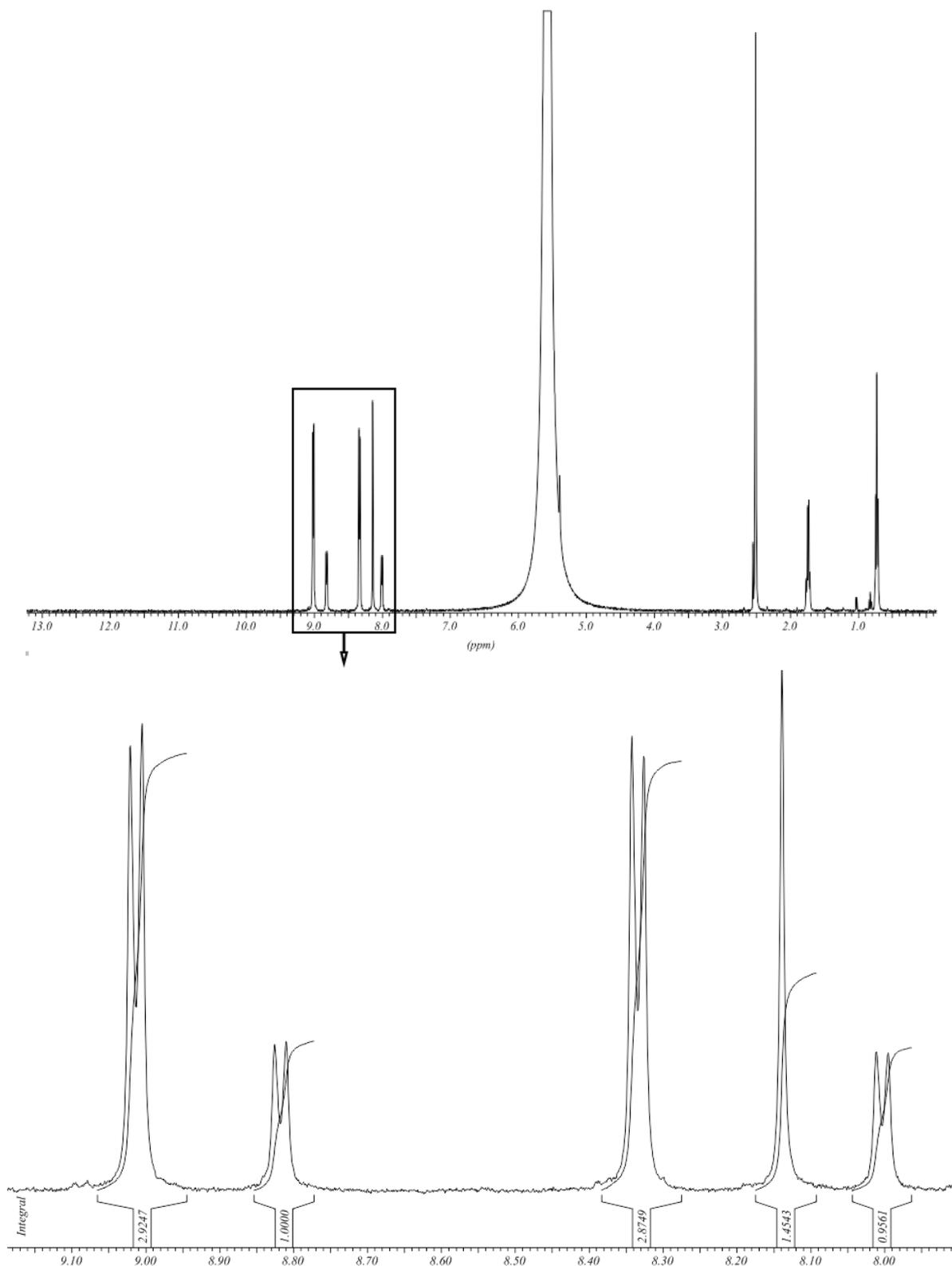


Рисунок П2.2 – ^1H ЯМР спектр $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2]_{0.15}[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{trcb})]_{0.85}(\text{HEt}_2\text{Mal})_4\}_n$ (41.2), растворённого в d_6 -DMSO с использованием капли HNO_3 .

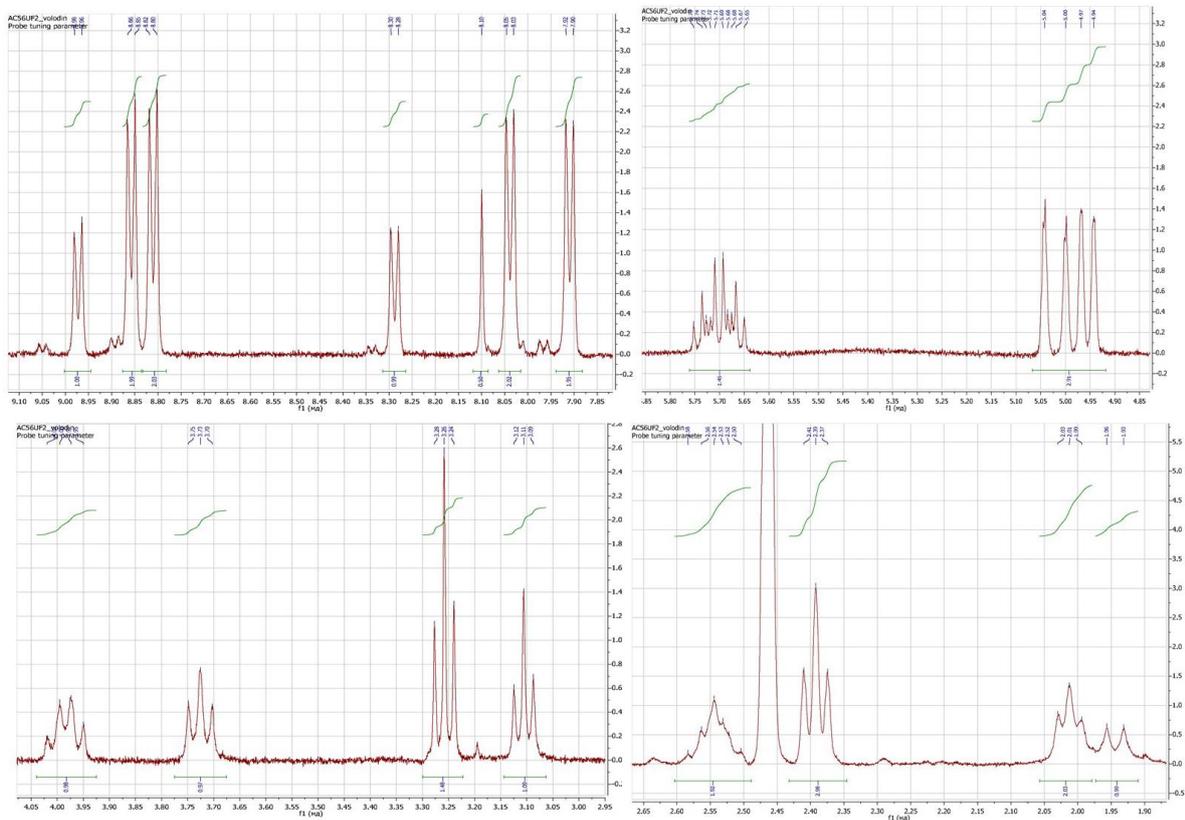


Рисунок П3.2 – ^1H ЯМР спектр $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Almal})_{1.25}(\text{bpcbmal})_{0.75}(\text{bpe})_{0.25}]_n$ (42.2), облучённого 3.2 в течение 20 часов и растворённого в d_6 -DMSO с использованием капли HNO_3 .

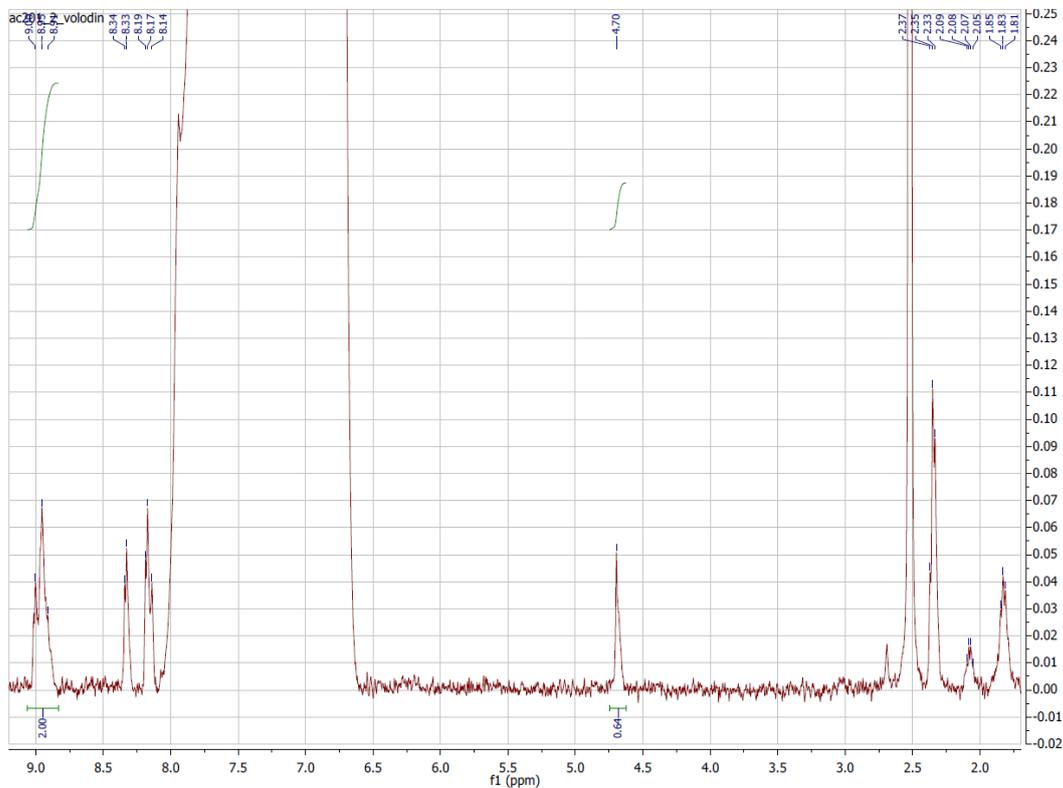


Рисунок П4.2 – ^1H ЯМР спектр $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{cbdc})]_2[\text{Zn}_2(\text{trcb})(\text{cbdc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (43.2), облучённого 15.2 в течение 8 часов и растворённого с использованием капли HNO_3 .

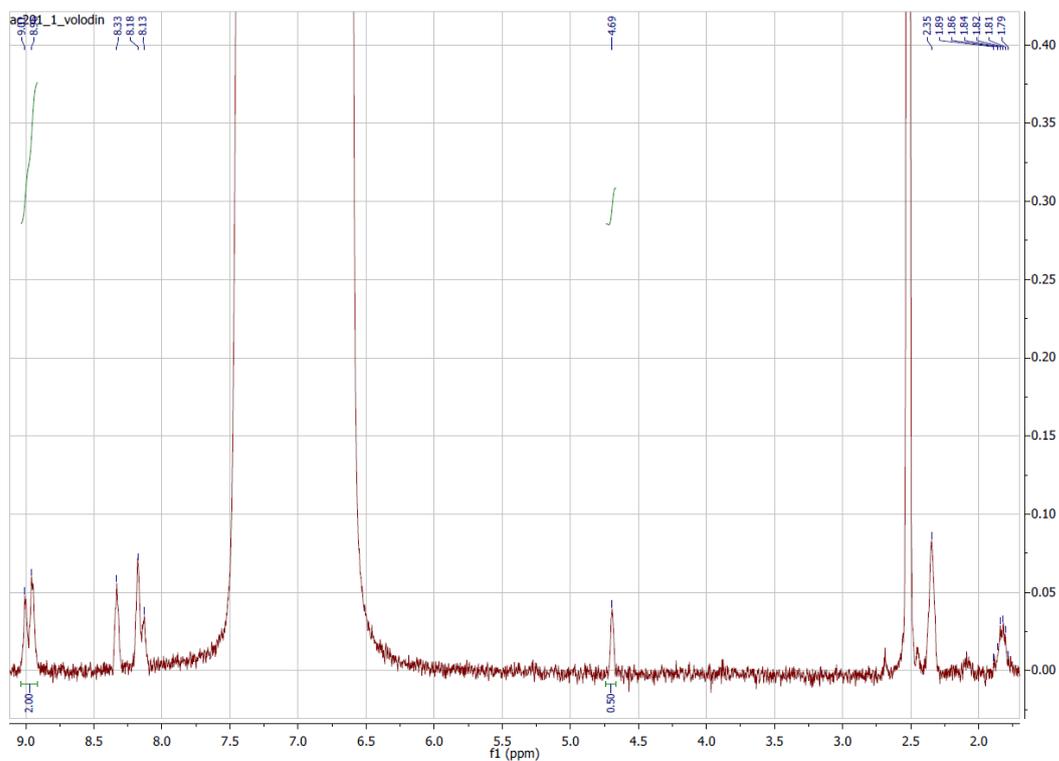


Рисунок П5.2 – ^1H ЯМР спектр $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{cbdc})]_2[\text{Zn}_2(\text{tpcb})(\text{cbdc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (43.2), заранее нагреваемого 15.2 в течении 3 часов при 120°C , а затем облучённого в течение 8 часов.