

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

**об основных результатах подготовленной научно-квалификационной работы
(диссертации)**

Тема: Координационные полимеры 3d-металлов (Zn^{II} , Cu^{II} , Mn^{II}) с анионами замещённых малоновых кислот и мостиковыми N-донорными лигандами: синтез, строение и свойства

Направление подготовки: 04.06.01 Химические науки

Направленность (профиль): 02.00.01 Неорганическая химия

Форма обучения: Очная

Аспирант _____ /Чистяков Александр Сергеевич/

Научный руководитель _____ /Зорина-Тихонова Екатерина Николаевна, к.х.н./

Зав. НОЦ-зав. аспирантурой _____ /Терехова Анна Николаевна/

Москва
2024 г.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) является одной из наиболее динамично развивающихся областей современной химии, что обусловлено многообразием свойств и областей применения. Создание функциональных материалов на основе координационных полимеров позволит решать важные практические задачи во многих областях промышленности. Так, например, актуальной является задача очистки и разделения промышленных газо-жидкостных смесей, транспортировка и хранение газообразных топлив (например, природного газа, H_2 , CH_4) внутри сорбентов, основанных на пористых МОКП. Координационные полимеры на основе биосовместимых металлов и биоактивных лигандов могут быть использованы для доставки лекарственных веществ внутрь организма. За счёт «тонкой настройки» структуры координационных полимеров, посредством варьирования исходных лигандов, открывается возможность изменения свойств под определенные задачи и цели. Таким образом, меняя протяженность органического лиганда или используя его функционализированный аналог, можно добиться повышенной селективности сорбции к определенным компонентам разделяемой системы или более активному внедрению определенных гостевых молекул, что будет напрямую сказываться на свойствах получаемых материалов основанных на металл-органических координационных полимерах.

Однако не только пористые структуры координационных полимеров привлекают внимание со стороны научного сообщества. Для синтеза координационных полимеров использование парамагнитных металлов открывает возможности получения магнитных соединений, использование фотоактивных лигандов – сенсоров и детекторов. Комбинируя в одном координационном полимере свойства металлоцентра и органических

лигандов можно получать композитные материалы, которые обладают набором определённых свойств. Так, синтез металл-органических координационных полимеров меди(II) или марганца(II), способных вступать в реакции фотоциклизации открывает возможность получения фотопереключаемых магнитных материалов.

Особый интерес представляют МОКП, построенные на основе карбоксилатных комплексов 3d-металлов и N-донорных мостиковых лигандов. Такие соединения демонстрируют разнообразие структур и свойств, включая каталитическую активность, магнитные и люминесцентные свойства, а также способность к селективной сорбции газов и жидкостей. Использование анионов замещённых малоновых кислот в качестве карбоксилатных лигандов открывает дополнительные возможности для дизайна МОКП. Варьирование природы заместителей позволяет влиять на упаковку в кристалле и, как следствие, на физико-химические свойства.

Цель работы

Синтез координационных полимеров переходных металлов (Zn^{II} , Cu^{II} , Mn^{II}) с анионами замещённых малоновых кислот и мостиковыми гетероароматическими N-донорными лигандами и исследование их физико-химических свойств.

Задачи работы

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

2. Определение состава и строения полученных соединений с помощью методов рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, а также других физико-химических методов (ИК-спектроскопия, элементный анализ).
3. Изучение влияния условий синтеза (природы исходной соли металла, растворителя) на строение и состав МОКП.
4. Изучение твёрдофазных фотохимических реакций в кристаллах fotocувствительных координационных соединений.

Научная новизна работы

1. Разработаны методики синтеза координационных полимеров Zn^{II} , Mn^{II} , Cu^{II} с анионами замещённых малоновых кислот и мостиковыми N-донорными лигандами. Предложен метод синтеза гетерометаллических координационных полимеров Cu^{II} - Mn^{II} постадийной сборкой из исходной комплексной соли $[Cu(cpdc)_2(H_2O)_2][Mn(H_2O)_6]$.
2. Установлены закономерности образования координационных полимеров Zn^{II} , Mn^{II} , Cu^{II} разной архитектуры при использовании различных исходных солей и сольватных систем. Показано, что для цинка(II) и марганца(II) характерно образование каркасные (3D) структуры, для меди(II) чаще образуются слоистые (2D) структуры.
3. Продемонстрировано, что использование комплексной соли $[Cu(cpdc)_2(H_2O)_2][Mn(H_2O)_6]$ как исходного соединения в реакциях с пиразином и 4,4'-бипиридилем приводит к образованию новых гетерометаллических гетеролигандных координационных полимеров $Cu(II)$ - $Mn(II)$ с одномерной (1D) и двумерной (2D) структурами.
4. Проведены твердофазные реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения для комплексов цинка(II) и меди(II), содержащих fotocувствительные лиганды bpe и $AlmaI^{2-}$, протекающие по типу "монокристалл→монокристалл" и приводящие к образованию новых координационных полимеров с изменёнными топологиями.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Вклад в развитие химии гомо- и гетерометаллических координационных полимеров. Синтез и изучение гомометаллических 3d- и гетерометаллических координационных полимеров Cu(II)-Mn(II) расширяет знания о возможностях дизайна и синтеза материалов с заданными свойствами, обусловленными сочетанием различных металлов в структуре.
2. Развитие представлений о процессах фотохимических превращение в координационных полимерах. Обнаружение новых примеров двухстадийных фотохимических процессов с потерей растворителя и последующей фотореакцией, а также данные о возможности *кросс*-[2+2]-фотоциклизации способствуют развитию теории твердофазных превращений в координационных полимерах и пониманию механизмов перестройки структуры под воздействием внешних факторов.
3. Расширение базы данных о топологических сетях координационных полимеров. Открытие новых топологических сетей для координационных полимеров на основе малонатов вносит вклад в развитие ретикулярной химии и способствует созданию базы данных для дизайна новых материалов с заданными свойствами.
4. Предложенные методы синтеза могут быть использованы для создания новых материалов.
5. Полученные фоточувствительные МОКП могут послужить основой для создания материалов с фотоизменяемыми свойствами.

Методология и методы исследования

Синтез МОКП проводили методом медленной диффузии растворов для предотвращения образования аморфного осадка, поскольку синтез в химическом стакане или автоклавный синтез приводили к образованию преимущественно плохорастворимых аморфных осадков. Для осуществления синтеза подбиралась система растворителей с различной плотностью: вода-

ацетонитрил, вода-этанол. Также для получения слоистого МОКП цинка(II) использовали модифицированную «сульфатную» и «нитратную» методики.

Идентификация полученных МОКП проводилась по совокупности методов. С помощью *ИК-спектроскопии* устанавливали наличие в составе кислоты и органического лиганда исходя из анализа характеристических волн колебаний, присущих данным лигандам. По данным *монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА)* устанавливали точную структуру и строение полученных МОКП, а с помощью *порошкового рентгенофазового анализа (РФА)* подтверждалась однофазность образцов. Также использовали *элементный анализ* для подтверждения состава полученного соединения. Для проведения фотохимических реакции фотоциклизации использовали облучение ксеноновой лампой (Xe-лазер, $\lambda = 365$ нм, источник 200 Вт, используемый при 40% полной интенсивности). Степень конверсии продуктов фотохимических реакции подтверждали данными ^1H ЯМР, РФА и РСА.

Положения, выносимые на публичное представление

1. Методики синтеза 32 МОКП Zn^{II} , Mn^{II} , Cu^{II} , $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{II}}$ с анионами замещённых малоновых кислот различной природы и мостиковыми N-донорными лигандами.
2. Анализ данных по изучению влияния природы ионов металлов, заместителя в замещённых малоновых кислотах и N-донорных лигандов на структуру и топологию координационных полимеров.
3. Результаты физико-химических исследований полученных полимеров.

Степень достоверности и апробация результатов

Результаты работы были представлены на семи Конференциях молодых учёных по общей и неорганической химии (г. Москва, 2017-2021 гг., 2023 г., 2024 г.), XXVII Менделеевской конференции молодых ученых (г. Уфа, 2017 г.), двух международных Чугаевских конференциях (г. Нижний

Новгород, 2017 г. и г. Туапсе, 2021 г.), II Байкальской школе-конференции по химии (г. Иркутск, 2018 г.), двух всероссийских конференциях по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2018» и «Кластер-2022» (г. Астрахань, 2018 г. и г. Нижний Новгород, 2022 г.), Международной конференции «Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures)» (г. Нижний Новгород, 2019 г.), «New Emerging Trends in Chemistry» Conference (NewTrendsChem-2023) (Армения, г. Ереван, 2023 г.). Работа выполнена в рамках реализации проектов Российского научного фонда №19-73-10181, №17-13-01442, Российского фонда фундаментальных исследований №16-33-60179, №18-29-04043, а также в соответствии с Госзаданием ИОНХ РАН.

Публикации по теме исследования

Результаты работы представлены в 6 публикациях в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Сделано 16 докладов на российских и международных конференциях.

Объём и структура научного доклада.

Научный доклад изложен на 30 страницах и содержит 28 рисунка, 2 схемы. Доклад состоит из основных результатов научно-квалификационной работы. Основное содержание объединяет в себе введение и три главы, посвящённые обсуждению полученных в работе результатов.

Основное содержание работы

Введение

Во введении обоснована актуальность исследования координационных полимеров 3d-металлов с анионами замещённых малоновых кислот и мостиковыми N-донорными лигандами. Определены цель и задачи работы, включающие синтез новых МОКП, установление их состава и строения, изучение влияния условий синтеза. Определён объект исследования.

Введение содержит цель и задачи работы, научную новизну и её практическую значимость, а также личный вклад автора и сведения по апробации работы и структуре диссертации.

Глава 1. Обзор литературы

В данной главе вводится понятие «координационный полимер» и их классификация по размерности согласно рекомендациям ИЮПАК. Приводится краткая история развития класса МОКП, начиная с введения самого термина и заканчивая лавинообразным ростом литературы, связанного с появлением подкласса координационных полимеров – металл-органических каркасов (MOF). Приводится обзор химической литературы, в котором рассмотрены основные методы синтеза координационных полимеров переходных металлов. Затем следует обзор координационных полимеров малоновой кислоты и её замещённых аналогов с N-донорными мостиковыми лигандами, ранжированный по увеличению протяженности N-донорного лиганда. Описаны свойства и структурные особенности строения полученных МОКП. В конце обзора литературы формируется цель работы и обосновывается выбор объектов исследования.

Глава 2. Экспериментальная часть

Данная глава содержит перечень использованных в работе реактивов и оборудования, подробно описаны методики синтеза МОКП, представленные в работе, и методы их исследования.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

Методом медленной диффузии растворов была получена серия МОКП Zn^{II} , Mn^{II} , Cu^{II} с замещёнными малоновыми кислотами и мостиковыми N-донорными лигандами (пиразин (pyz), 4,4'-бипиридин 4,4'-bpy, 1,2-бис(пиридил)этан (bra) и 1,2-бис(пиридил)этилен (bre)) (Схема 1), которые отличались по строению и размерности исходя из выбора лигандов и системы растворителей. При варьировании исходных солей были получены

МОКП различной размерности. Использование в качестве исходной комплексной соли Mn^{II} - Cu^{II} с N-донорными лигандами приводит к получению гетерометаллических координационных полимеров.

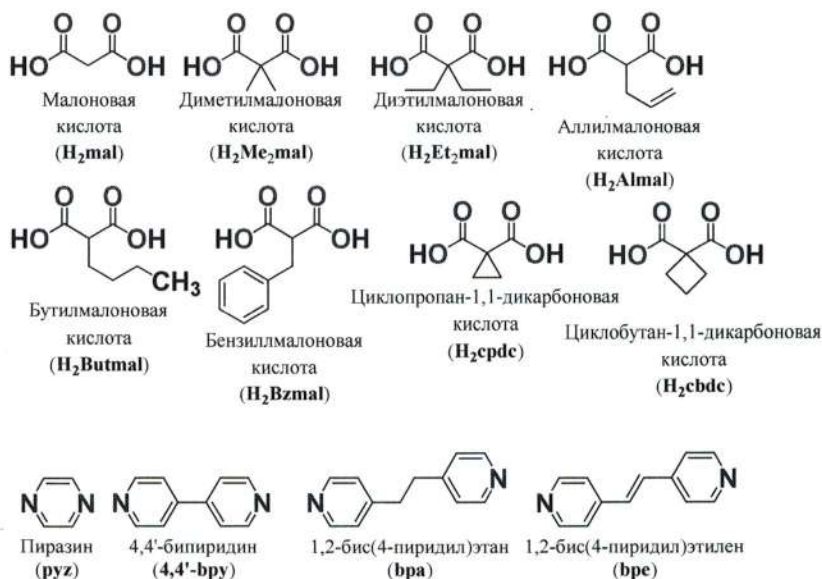


Схема 1

Глава 3.1. Координационные полимеры $Zn(II)$

Обнаружено, что взаимодействие солей цинка(II) (нитрата или ацетата) с диметилмалоновой кислотой и 4,4'-bpy в водно-ацетонитрильной среде приводит к образованию каркасных координационных полимеров с топологией *ins*. Примером такого соединения является $[Zn_2(4,4'-bpy)(Me_2mal)_2(H_2O)_2]_n$ (1). Архитектуру данного МОКП можно рассматривать как слои, образованные металлоцентрами и хелатно-мостиковыми

диметилмалонатными анионами. Каждый металлоцентр координирует два атома кислорода от одного хелатно-мостикового лиганда, образуя шестичленный хелатный цикл

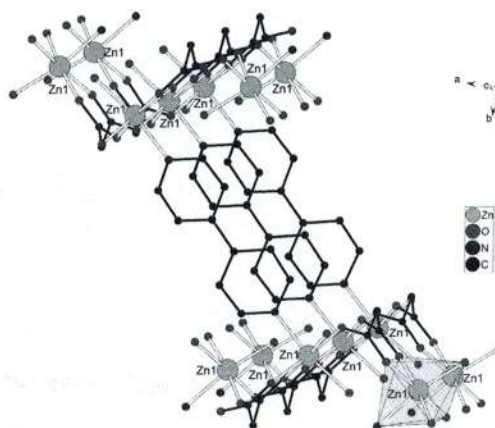


Рис. 1 – Строение каркасного фрагмента координационного полимера $[Zn_2(4,4'-bpy)(Me_2mal)_2(H_2O)_2]_n$ (1), метильные заместители при анионах кислот и атомы водорода не показаны.

(Zn-O 2.076(2) Å). Дополнительно металлоцентр координирует два атома кислорода от двух соседних монодентатно координированных анионов (Zn-O 2.076(2)-2.106(2) Å), а также одну молекулу воды (Zn-O 2.095(3) Å). Слои соединяются между собой мостиковым N-донорным лигандом – 4,4'-бипиридином, который координируется к металлоцентрам из соседних слоев (Zn-N 2.149(4) Å). Это приводит к образованию трехмерной каркасной структуры (Рис. 1).

Аналогичное строение наблюдается и для других синтезированных каркасных МОКП цинка(II) с 4,4'-bpy и замещенными малоновыми кислотами, такими как диэтилмалоновая, аллилмалоновая и циклобутан-1,1-дикарбоновая при синтезе в аналогичных условиях.

Было продемонстрировано, что замена 4,4'-bpy на более протяжённый

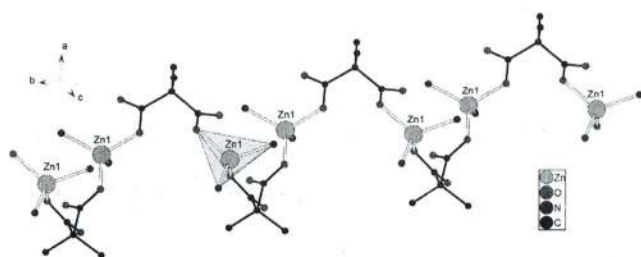


Рис. 2 – Фрагмент цепочечной структуры в $\{[Zn(bpa)(Me_2mal)] \cdot H_2O\}_n$ (2), атомы водорода не показаны.

лиганд bpa может приводить к изменению структуры координационных полимеров, но не размерности.

Так, $\{[Zn(bpa)(Me_2mal)] \cdot H_2O\}_n$ (2)

представляет собой цепочечный полимер с топологией *zst*, что

представляет собой зигзагообразные цепи (Рис. 2), образованные

металлоцентрами и лигандами,

которые связываются с

четырьмя соседними цепями в

каркас (Рис. 3). Атомы цинка(II)

в этом соединении имеют

тетраэдрическое окружение,

образованное двумя атомами

кислорода диметилмалонат-

анионов (Zn-O 1.968(2)-1.974(2)

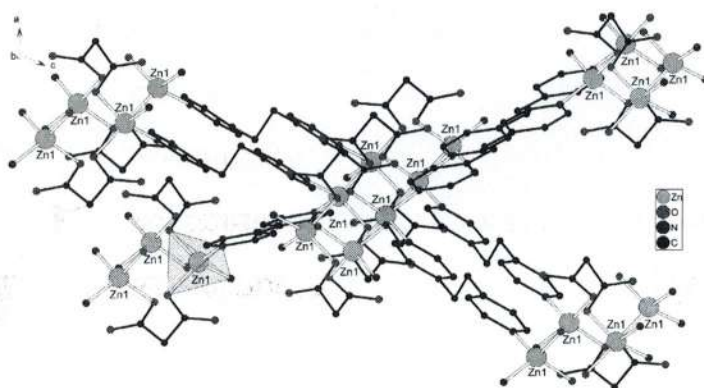


Рис. 3 – Строение каркасного фрагмента координационного полимера $\{[Zn(bpa)(Me_2mal)] \cdot H_2O\}_n$ (2), метильные заместители, сольватные молекулы воды и атомы водорода не показаны.

Å) и двумя атомами азота ν ра (Zn-N 2.015(2)-2.032(2) Å). Диметилмалонат-анионы связывают атомы цинка в зигзагообразные цепи, а ν ра соединяет цепи в трехмерную структуру.

Однако, при использовании близкого к ν ра, но более жесткого, ν ре в качестве мостикового лиганда с ацетатом цинка(II) и диметилмалоновой кислотой наблюдается образование каркасного полимера с той же топологией *zst*, что и в случае с ν ра. Например, $\{[\text{Zn}(\nu\text{ре})(\text{Me}_2\text{mal})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) изоструктурен соединению 2. Благодаря наличию фоточувствительного лиганда ν ре и каркаса с топологией *zst*, в котором расстояния между фотоактивными центрами лигандов ν ре находятся ближе (4.143 (4) Å), в отличие от каркаса с топологией *ins*, возможно проведение фотохимической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения.

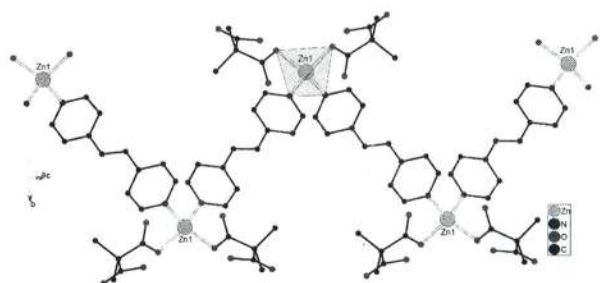


Рис. 4 – Фрагмент строения цепочечного координационного полимера $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{HMe}_2\text{mal})_2]_n$ (4), атомы водорода не показаны.

В этом соединении диметилмалонат-анионы протонированы по одной из карбоксильных групп и координированы к атомам цинка монодентатно (Zn-O 1.9802(11) Å). Лиганд ν ре выступает в качестве мостикового лиганда, соединяя атомы цинка в линейную цепочечную структуру (Zn-N 2.0410(12) Å).

Нехарактерные слоистые структуры наблюдаются при синтезе МОКП цинка(II) с

Интересно отметить, что при использовании нитрата цинка(II) вместо ацетата в реакции с ν ре и диметилмалоновой кислотой, образуется линейный координационный полимер $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{HMe}_2\text{mal})_2]_n$ (4) (Рис. 4).

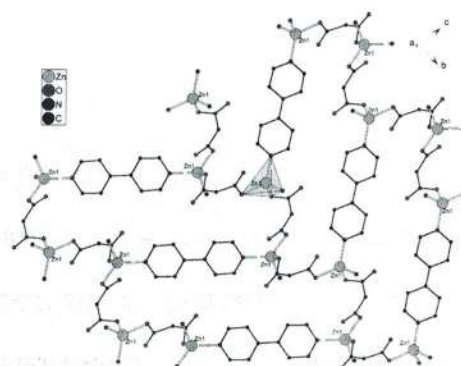


Рис. 5 – Фрагмент строения слоистого координационного полимера $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_{1.5}(\text{Et}_2\text{mal})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5), атомы водорода, метильные заместители и часть выходящих из плоскости N-донорных лигандов и не показаны.

диэтилмалоновой кислотой. Использование 4,4'-bpy приводит к получению двумерного $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_{1.5}(\text{Et}_2\text{mal})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5) с топологией *hcb*. В этом случае диэтилмалонат-анионы (Et_2mal) связывают атомы цинка в зигзагообразные цепи (Zn-O 1.9407(16)-1.9683(15) Å), а 4,4'-bpy соединяет эти цепи в слои (Zn-N 2.0407(18) Å). Причём, строение подобно тем МОКП, что получаются с топологией *zst*, однако, в данном соединении половина молекул 4,4'-bpy не показывает мостиковую функцию, а являются терминальными лигандами (Zn-N 2.0455(19) Å), тем самым связывание реализуется только с двумя соседними цепями малонат-металл, против четырёх в структурах каркасных *zst*.

Замена 4,4'-bpy на bpa в реакции с диэтилмалоновой кислотой приводит к образованию каркасного полимера $\{[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{Et}_2\text{mal})]\cdot 0.38\text{H}_2\text{O}\}_n$ (6). В данном соединении обнаружены те же параллельные зигзагообразные $\{\text{ZnEt}_2\text{mal}\}$ цепочки с расстоянием между атомами цинка(II) равным 5.4 Å, которые соединены мостовыми лигандами bpa (Zn-N 2.003(6)-2.024(6) Å),

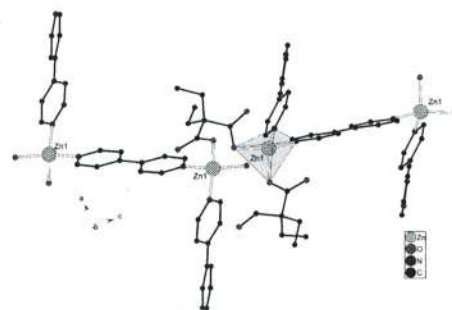


Рис. 6 – Фрагмент координационного полимера $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_{1.5}(\text{Et}_2\text{mal})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5) вдоль кристаллографической оси *b*. Атомы водорода не показаны.

однако расположение молекул bpa в топологической сетке отличается от расположения в топологии *zst*. Тем самым, в данном координационном полимере была синтезирована новая, ранее не описанная топологическая сеть

4-с с точечным символом (6⁵.8), зарегистрированная в коллекции ToposPro TTD под именем *igc1*.

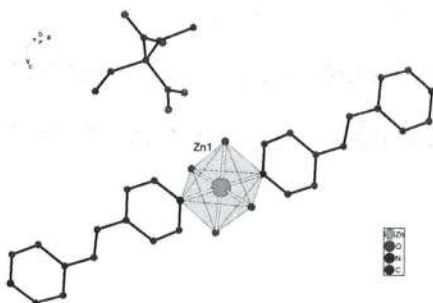


Рис. 7 - Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HEt}_2\text{mal})_2$ (7), атомы водорода не показаны.

Несмотря на использование сразу двух типов потенциально мостиковых лигандов, при использовании нитрата цинка(II) вместо ацетата в реакции с bpe и диэтилмалоновой кислотой в

водно-ацетонитрильной среде образуется комплекс $[\text{Zn}(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HEt}_2\text{mal})_2$ (7). В этом соединении диэтилмалонат-анионы выступают в качестве противоионов, а bpe – как концевые лиганды (Рис. 7) (Zn-N 2.1440(11)-2.1441(11) Å). Важно отметить, что комплекс 7 способен к твердофазной реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения, за счёт благоприятного расположения фотоактивных лигандов в кристаллической упаковке, в результате которой реализуется фотополимеризация 0D→1D и новый координационный полимер $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2]_{0.15}[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{tpcb})]_{0.85}(\text{HEt}_2\text{Mal})_4\}_n$ (7a).

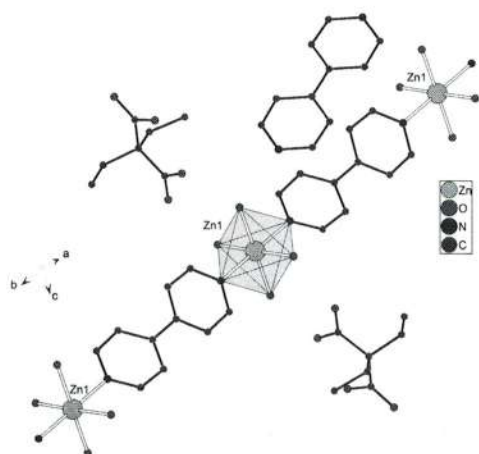


Рис. 8 – Строение $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bpy})](\text{HEt}_2\text{mal})_2 \cdot (4,4'\text{-bpy}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (8), атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны.

Следует отметить, что в случае использования избытка диэтилмалоновой кислоты и нитрата цинка(II) с менее протяженным 4,4'-bpy образуется цепочечный полимер $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bpy})](\text{HEt}_2\text{mal})_2 \cdot (4,4'\text{-bpy}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (8) как с сольватными диэтилмалонатными противоанионами, так и сольватными молекулами N-донорного лиганда (Рис. 8). В данном соединении атомы цинка(II) находятся в октаэдрическом окружении, сформированном четырьмя молекулами воды (Zn-O 2.1040(7)-2.1072(7) Å) и двумя атомами азота от 4,4'-bpy (Zn-N 2.1416(11)-2.1639(10) Å).

Введение гидроксида калия для депротонирования диэтилмалоновой кислоты *in situ* и последующее добавление калиевой соли диэтилмалоновой кислоты в реакцию смесь в системе вода-этанол приводит к образованию координационного полимера $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bpy})(\text{Et}_2\text{mal})] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (9) со слоистой

Строение полимера $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bpy})(\text{Et}_2\text{mal})] \cdot 0.5\text{EtOH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (9), атомы водорода не показаны.

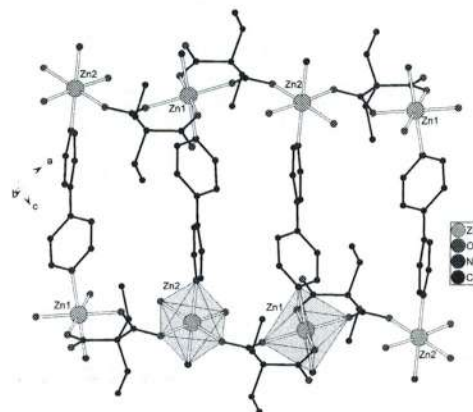


Рис. 9 – Строение полимера $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bpy})(\text{Et}_2\text{mal})] \cdot 0.5\text{EtOH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (9), атомы водорода не показаны.

структурой и топологией *sql*. В этом соединении диэтилмалонат-анионы выступают в роли хелатно-мостиковых лигандов (\angle O-Zn-O 88.84(9)-91.16(9) $^\circ$), связывая атомы цинка в слои (Zn-O 2.026(2)-2.087(2) Å). Молекула воды дополнительно координируется к одному из атомов металла (Zn-O 2.151(2) Å), 4,4'-bpy участвуют в связывании атомов цинка (Zn-N 2.155(2)-2.224(2) Å), формируя слоистую структуру (Рис. 9).

При использовании бариевой соли диэтилмалоновой кислоты, сульфата

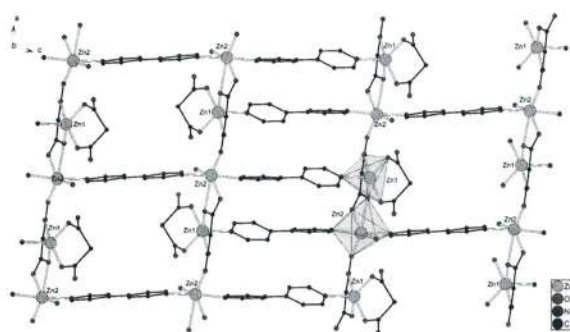


Рис. 10 – Строение полимера $\{[Zn_4(H_2O)_2(4,4'-bpy)_3(Et_2mal)_4] \cdot 6H_2O\}_n$ (10), атомы водорода и заместители кислоты не показаны.

цинка(II) с 4,4'-bpy образуется слоистый полимер



с топологией *bey*, которая является производной от топологии *sql*, и которая ранее не наблюдалась для координационных полимеров цинка(II) (Рис. 10).

В этом соединении диэтилмалонат-анионы также выступают в роли хелатно-

мостиковых лигандов (Zn-O 1.995(4)-2.357(4) Å), причём, формируется сразу два хелатных цикла: шестичленный (\angle O-Zn-O 84.87(17)-91.99(18) $^\circ$), как и в соединении 9, и четырёхчленный (\angle O-Zn-O 57.68(16) $^\circ$). 4,4'-bpy дополнительно соединяют атомы цинка(II), формируя слоистую структуру (Zn-N 2.061(6)-2.173(5) Å).

Использование аллилмалоновой кислоты (H_2Almal) в сочетании с 4,4'-bpy приводит к образованию каркасного полимера $[Zn_2(H_2O)_2(4,4'-bpy)(Almal)_2]_n$ (11) с топологией *ins*, аналогичной 1 с анионами диметилмалоновой кислоты. Замена 4,4'-bpy на фотоактивный bre в реакции с аллилмалоновой кислотой приводит к образованию каркасного полимера $[Zn_2(H_2O)_2(bre)(Almal)_2]_n$ (12), также обладающего топологией *ins*. В этом соединении атомы цинка(II) имеют октаэдрическое окружение, сформированное двумя атомами кислорода аллилмалонат-анионов, атомом азота bre и молекулой воды. Аллилмалонат-анионы и bre выступают в роли

мостиковых лигандов, формируя трехмерную каркасную структуру. Молекулы *bpe* расположены на расстоянии $>7 \text{ \AA}$ друг от друга, поэтому они не могут подвергаться фотодимеризации при облучении. Однако в данном координационном полимере присутствуют анионы аллилмалоновой кислоты, которая также выступает в роли фотоактивного лиганда за счёт аллильной группы. Два типа лигандов находятся в реакционноспособных положениях друг относительно друга ($3.957(3) \text{ \AA}$), что позволяет провести фотохимическую реакцию *кросс*-фотоциклоприсоединения, продуктом которой является новый координационный полимер $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Almal})_{1.25}(\text{Vrcbmal})_{0.75}(\text{bpe})_{0.25}]_n$ (**12a**).

Использование *cbdc* в сочетании с нитратом цинка(II) и *bpe* приводит к образованию каркасного полимера $\{[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{cbdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**13**) с уже рассмотренной топологией *zst*. Замена нитрата на ацетат цинка(II) в реакции с *cbdc* и соответствующим мостиковым N-донорным лигандом приводит к образованию каркасного полимера $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{L})(\text{cbdc})]_n$ ($\text{L}=4,4'\text{-bpy}$, *bpa*, *bpe*) (**14-16**) с топологией *ins*.

Показано, что варьирование соотношения реагентов, а именно, избыток N-донорного лиганда вместо избытка кислоты, кардинально влияет на образующийся продукт: увеличение количества *bpa* в реакции с *cbdc* и ацетатом цинка(II) приводит к изменению структуры полимера. Так, используя избыток *bpa*, образуется $\{[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{cbdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**17**) каркасный полимер с топологической подсетью *zst*. Среди циклобутандикарбоксилатов цинка(II) известны только каркасные полимеры с топологической подсетью *ins*.

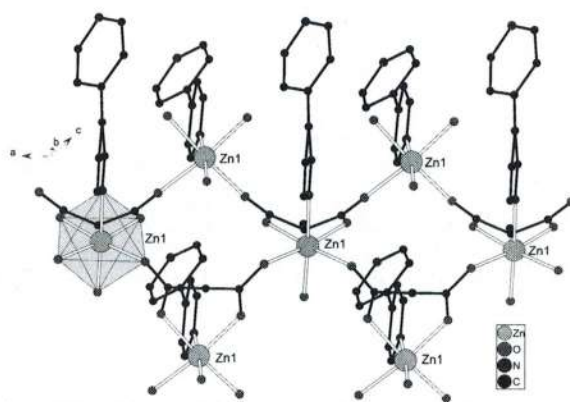


Рис. 11 – Структура слоистого полимера $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpyH})(\text{Butmal})_2]_n$ (**19**), атомы водорода и бутильные заместители не показаны.

Использование бутилмалоновой кислоты в сочетании с бра приводит к образованию каркасного полимера $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bra})(\text{Butmal})_2]_n$ (18) с топологией *ins*.

Замена бра на 4,4'-бпу в реакции с бутилмалоновой кислотой в идентичных условиях приводит к неожиданному результату: образованию слоистого полимера $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bпуH})(\text{Butmal})_2]_n$ (19) с топологией *срр*. В этом соединении атомы цинка(II) также имеют октаэдрическое окружение, сформированное двумя атомами кислорода бутилмалонат-анионов (Zn-O 2.096(2)-2.110(2) Å), атомом азота 4,4'-бпу (Zn-N 2.158(3) Å) и молекулой воды (Zn-O 2.115(2) Å). Бутилмалонат-анионы выступают в роли хелатно-мостиковых лигандов, связывая атомы цинка(II) в слои ($\angle \text{O-Zn-O}$ 84.97(9)°). Однако, в отличие от предыдущих примеров, все молекулы лиганда 4,4'-бпу в этом случае не проявляют мостиковую функцию и координированы к атомам цинка(II) только одним атомом азота. Таким образом, соединение 19 представляет собой изолированный слой каркасной топологии *ins* (Рис. 11).

Глава 3.2. Координационные полимеры Cu(II)

Установлено, что использование 4,4'-бпу в сочетании с диметилмалоновой кислотой с ацетатом меди(II) в соотношении 1:1:2 в

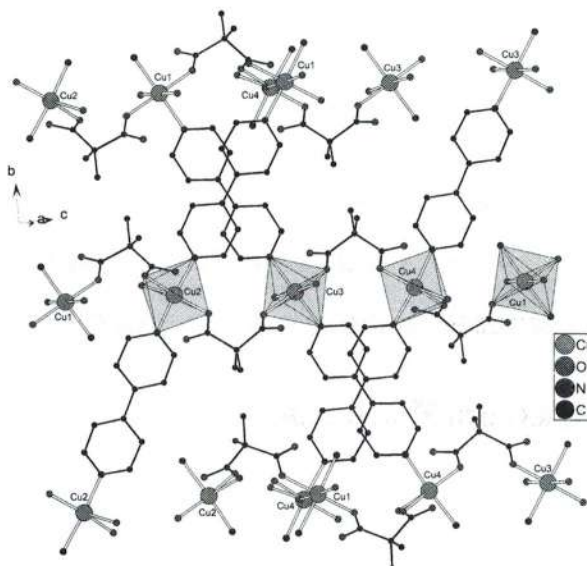


Рис. 12 – Строение каркасного полимера $\{[\text{Cu}_4(4,4'\text{-bпу})_4(\text{Me}_2\text{mal})_4(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (20), атомы водорода не показаны.

водно-ацетонитрильной среде приводит к образованию каркасного полимера $\{[\text{Cu}_4(4,4'\text{-bпу})_4(\text{Me}_2\text{mal})_4(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (20) с топологией *сдс*. В этом соединении присутствуют четыре кристаллографически независимых атома меди(II). Cu1 и Cu3 имеют октаэдрическое окружение CuN_2O_4 , сформированное двумя атомами азота от 4,4'-бпу (Cu-N 2.033(5)-2.051(5) Å),

двумя атомами кислорода от диметилмалонат-анионов (Cu-O 1.948(5)-1.963(5) Å) и двумя молекулами воды (Cu-O 2.387(5)-2.434(5) Å). Cu2 и Cu4 имеют квадратно-пирамидальное окружение $\{CuN_2O_3\}$, сформированное двумя атомами азота от 4,4'-bpy (Cu-N 2.031(5)-2.040(5) Å), двумя атомами кислорода от диметилмалонат-анионов (Cu-O 1.950(4)-1.979(5) Å) и одной молекулой воды (Cu-O 2.260(5)-2.321(5) Å). Диметилмалонат-анионы и 4,4'-bpy выступают в роли мостиковых лигандов, связывая атомы меди(II) в трехмерную каркасную структуру (Рис. 12).

Замена 4,4'-bpy на bra в реакции с диметилмалоновой кислотой приводит к образованию линейного полимера $\{[Cu(bra)(HMe_2Mal)_2] \cdot 0.5H_2O\}_n$ (21). Интересно, что данный полимер получается при использовании ацетата меди(II), в то время как ацетаты цинка(II) и марганца(II) в основном способствуют образованию каркасных архитектур. В этом соединении атомы меди(II) имеют

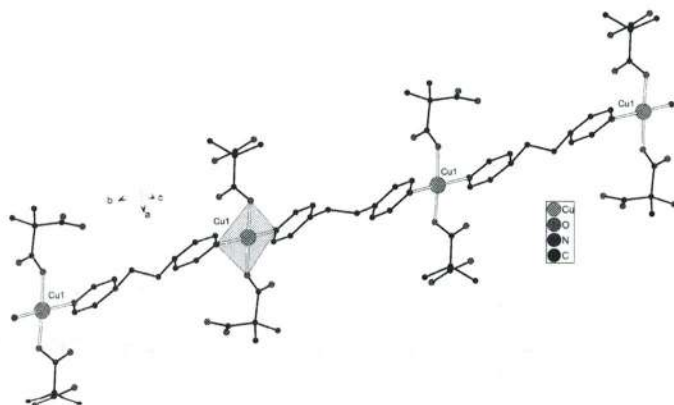


Рис. 13 – Строение каркасного полимера $\{[Cu(bra)(HMe_2Mal)_2] \cdot 0.5H_2O\}_n$ (21), атомы водорода не показаны.

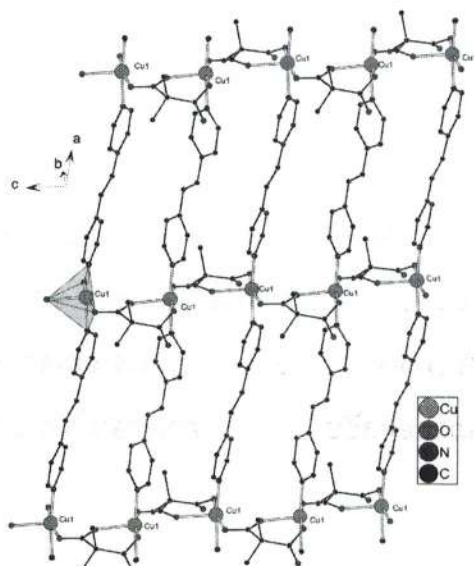


Рис. 14 – Строение полимера $\{[Cu(bpe)(Me_2Mal)_2] \cdot H_2O\}_n$ (22), атомы водорода не показаны.

плоско-квадратное окружение CuN_2O_2 , сформированное двумя атомами азота от bra и двумя атомами кислорода от двух протонированных по одной карбоксильной группе диметилмалонат-анионов, которые координированы монодентатно (Cu-O 1.940(2)-1.946(2) Å). Бра выступает в качестве мостикового лиганда, соединяя атомы меди(II) в линейную цепочечную структуру (Cu-N 2.007(2)-2.013(3) Å) (Рис. 13).

Координационные полимеры $\{[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{Mal})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**) и $\{[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{HMe}_2\text{mal})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**23**) образуются из водно-ацетонитрильной реакционной смеси состава ацетат меди(II), диметилмалоновая кислота и 1,2-бис(4-пиридил)этилен в соотношении 1:1:2. Однофазное соединение **22** образуются через неделю, в то время как через три недели образуется смесь продуктов **22** и **23**. Строение **23** изоструктурно **21**. В то время как **22** является слоистым координационным полимером с топологией *sql*. Координационный полиэдр CuN_2O_3 с квадратно-пирамидальным окружением построен из трёх атомов кислорода, которые принадлежат двум диметилмалонат-анионам (Cu-O 1.960(12)- 2.159(14) Å) и двум атомам азота от двух молекул bpe (Cu-N 2.022(14)-2.040(13) Å) (Рис. 14). Каждый из лигандов соединяет два атома металла(II), однако, дианионы реализуют мостиково-хелатную координацию, с образованием шестичленного хелатного фрагмента на каждом из металлов ($\angle \text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ 87.8(6)°).

Синтез с использованием bpe в системе вода-ацетонитрил приводит к

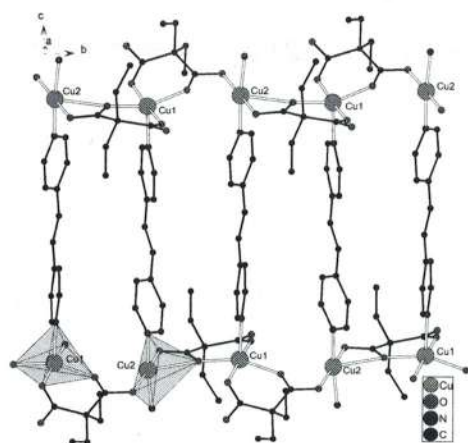


Рис. 15 – Строение полимера $\{[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{Me}_2\text{Mal})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**24**), атомы водорода не показаны.

образованию слоистого полимера $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{Et}_2\text{Mal})_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**24**) с топологией *bey*. В этом соединении присутствуют два кристаллографически независимых атома меди(II). Cu1 имеет квадратно-пирамидальное окружение CuNO_4 , сформированное четырьмя атомами кислорода от двух Et_2mal -анионов (Cu-O 1.918(4)-1.976(4) Å), которые координированы хелатно, образуя два

шестичленных цикла ($\angle \text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ 90.37(17)-91.5(2)°) и одного атома азота от bpe (Cu-N 2.208(5) Å). Cu2 имеет треугольно-бипирамидальное окружение CuN_2O_3 , сформированное двумя атомами азота от двух молекул bpe (Cu-N 1.958(5)-1.987(5) Å) и тремя атомами кислорода от двух Et_2mal -анионов (Cu-O 2.007(4)-2.435(4) Å), один из которых образует четырехчленный хелатный цикл ($\angle \text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ 57.51(15)°), а другой координирован монодентатно. Et_2mal -

анионы и бра выступают в роли мостиковых лигандов, связывая атомы меди(II) в слоистую структуру.

В системе вода/ацетонитрил с бра образуется слоистый полимер $[\text{Cu}_4(\text{бра})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (25) с топологией $3,4,4$ $L13$. В этом соединении присутствуют два кристаллографически независимых атома меди(II). В отличие от Cu2 в 24, Cu1 имеет плоско-квадратное окружение CuN_2O_2 , сформированное двумя атомами азота от двух молекул бра (Cu-N 1.9690(14) Å) и двумя атомами кислорода от двух Et_2mal -анионов (Cu-O 2.0189(13) Å). Cu2 имеет квадратно-пирамидальное окружение CuNO_4 , аналогичное Cu1 в 24. Et_2mal -анионы и бра выступают в роли мостиковых лигандов, связывая атомы меди(II) в слоистую структуру.

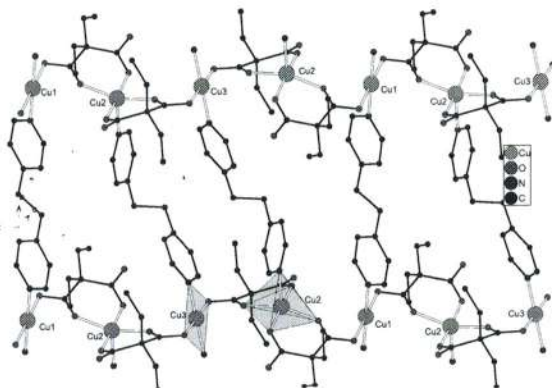


Рис. 16 – Строение полимера $[\text{Cu}_4(\text{бра})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (25), атомы водорода не показаны.

В системе вода/этанол с бра образуется слоистый полимер $\{[\text{Cu}_2(\text{EtOH})(\text{бра})(\text{Et}_2\text{mal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (26) с топологией sql . В этом соединении присутствуют два кристаллографически независимых атома меди(II). Cu1

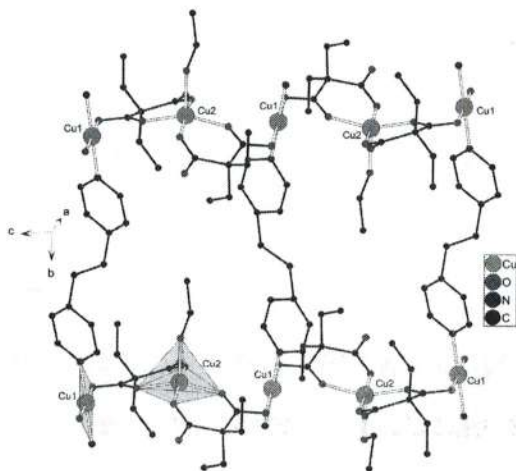


Рис. 17 – Строение полимера $\{[\text{Cu}_2(\text{EtOH})(\text{бра})(\text{Et}_2\text{mal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (26), атомы водорода не показаны.

имеет плоско-квадратное окружение CuN_2O_2 , аналогичное Cu1 в 25. Cu2 имеет квадратно-пирамидальное окружение CuO_5 , сформированное четырьмя атомами кислорода от двух Et_2mal -анионов (Cu-O 1.888(10)- 1.945(7) Å) и атомом кислорода от координированной молекулы этанола (Cu-O 2.189(17) Å). Et_2mal -анионы, бра выступают в роли мостиковых лигандов, связывая атомы меди(II) в слоистую

структуру.

Использование бензилмалоновой кислоты в синтезе координационного полимера из нитрата меди(II) с двумя эквивалентами 4,4'-бипиридина методом медленного смешения в водно-ацетонитрильной среде приводит к получению полимера линейной архитектуры $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{HBzmal})_2]_n$ (**27**). Строение аналогично **21** за исключением лигандов.

Использование незамещенной малоновой кислоты в сочетании с бпе приводит к образованию слоистого полимера $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**28**) с

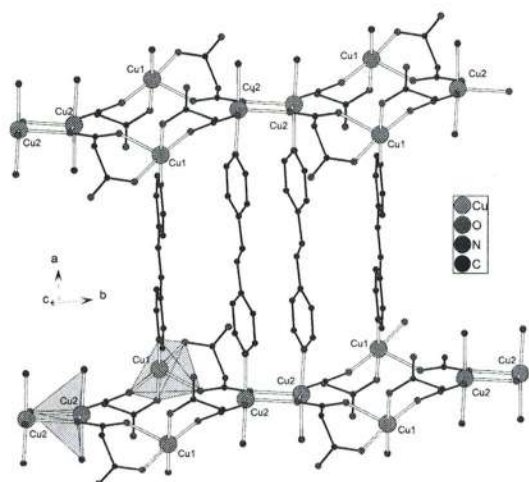


Рис. 18 – Строение полимера $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**28**), атомы водорода не показаны.

топологией *sql*. В этом соединении атомы меди(II) имеют квадратно-пирамидальное окружение CuN_2O_3 , сформированное двумя атомами азота от двух молекул бпе (Cu-N 2.0396(17)-2.0425(17) Å) и тремя атомами кислорода от двух малонат-анионов (Cu-O 1.9438(17)-2.3361(16) Å),

которые координированы хелатно-мостиковым образом ($\angle\text{O-Cu-O}$ 88.16(7)°).

Бпе соединяет атомы меди(II) вдоль одной кристаллографической оси, а малонат-анионы – вдоль другой, формируя слоистую структуру. Важно отметить, что в полимере **28** олефиновые фрагменты бпе расположены параллельно друг другу на расстоянии, подходящем для проведения реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (3.729(3) Å), что позволяет получить координационный полимер $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})(\text{tpcb})(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**28a**).

Глава 3.3. Координационные полимеры Mn(II)

Синтез с использованием диметилмалоновой кислоты ($\text{H}_2\text{Me}_2\text{mal}$) и различных N-донорных лигандов ($L = 4,4'\text{-bpy}$, бпа, бпе) приводит к образованию каркасных полимеров с топологией *ins*. $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(L)(\text{Me}_2\text{mal})_2]_n$ (**29-31**), соединения аналогичного строения

получаются при замене диметилмалоновой кислоты на аллилмалоновую (в сочетании с 4,4'-bpy), циклобутан-1,1-дикарбоновую (с 4,4'-bpy или bpe).

Как и в соединениях цинка(II), сохраняется тенденция образования

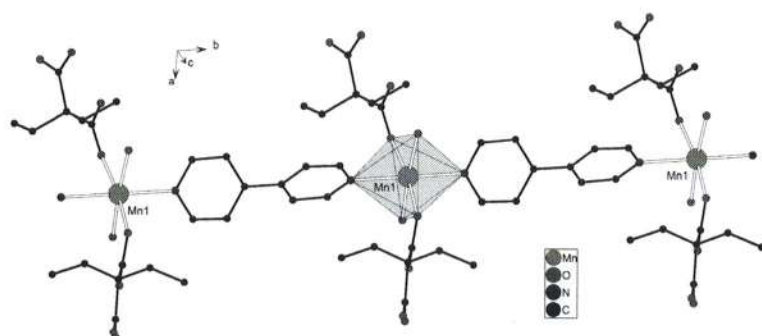


Рис. 19 – Строение полимера линейной структуры $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{HEt}_2\text{Mal})_2]_n$ (32), атомы водорода не показаны.

МОКП низкой размерности при использовании диэтилмалоновой кислоты ($\text{H}_2\text{Et}_2\text{mal}$) в отличие от предыдущих примеров. Взаимодействием нитрата марганца(II) с диэтилмалоновой кислотой и

4,4'-bpy в водно-ацетонитрильной смеси приводит к образованию линейного полимера $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{HEt}_2\text{Mal})_2]_n$ (32). В этом соединении атомы марганца(II) имеют октаэдрическое окружение MnN_2O_4 , сформированное двумя атомами азота от 4,4'-bpy, двумя молекулами воды (Mn-O 2.1625(7) Å) и двумя атомами кислорода от двух монодентатно координированных протонированных Et_2mal -анионов (Mn-O 2.1459(7) Å). 4,4'-bpy выступает в качестве мостикового лиганда, соединяя атомы марганца(II) в линейную цепочечную структуру (Mn-N 2.2822(12) Å), что наблюдалось как с нитратами цинка(II), так и в некоторых случаях с ацетатами меди(II). Среди гетероанионных координационных полимеров марганца в системе малонат-N-донорный лиганд было известно лишь одно соединение отличного от каркасного строения – с 2,2-бис(3-фенилпропил)малоновой кислотой [1].

Глава 3.4. Координационные полимеры $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$

Установлено, что взаимодействие комплекса $[\text{Cu}(\text{cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]$ с двумя эквивалентами pyz в реакции медленного смешения в водно-ацетонитрильной системе приводит к образованию 1D-полимера лестничной структуры $\{[\text{Cu}_2\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{cpdc})_4(\text{pyz})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (33) (Схема 2). В этом соединении

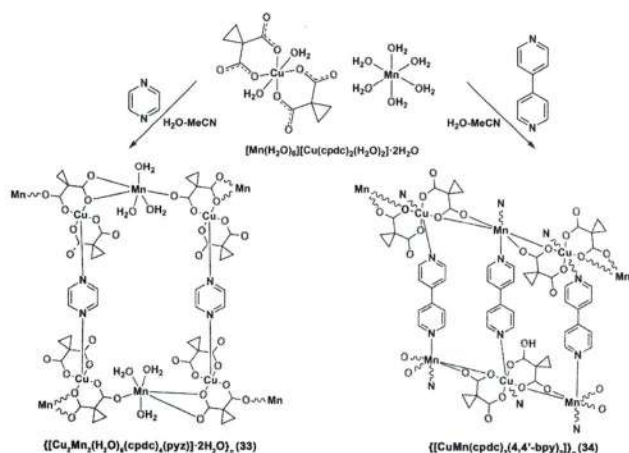


Схема 2

90.93(5)-92.21(6)°), а один из них дополнительно координирован к атому Mn(II), формируя цепочки {CuMn(cpdc)₂} (Mn-O 2.1451(14)-2.3733(13) Å), один из анионов координируется к атому марганца(II) с образованием четырёхчленного хелатного цикла (∠O-Mn-O 56.12(5)°). Молекулы руз соединяют атомы Cu1 из соседних цепочек, образуя лестничную структуру (Cu-N 2.2463(17) Å) (Рис. 20).

Взаимодействием комплекса [Cu(cpdc)₂(H₂O)₂][Mn(H₂O)₆] с более

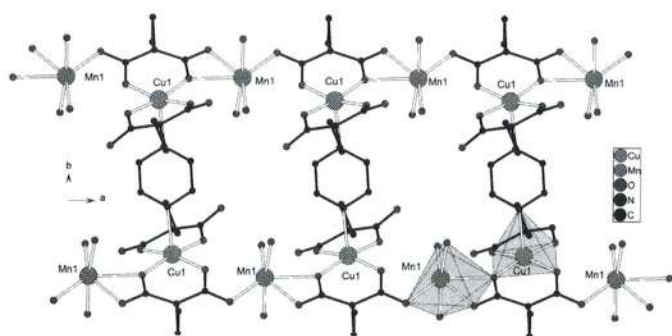


Рис. 20 – Строение полимера лестничной структуры $\{[Cu_2Mn_2(H_2O)_6(cpdc)_4(пуз)] \cdot 6H_2O\}_n$ (33), атомы водорода не показаны.

MnN₂O₄. Два cpdc-аниона образуют бис-хелатный фрагмент с атомом Cu(II) (Cu-O 1.955(10)-1.992(11) Å; ∠O-Cu-O 90.4(4) °) и дополнительно координированы к атому Mn(II) (Mn-O 2.058(8)- 2.334(11) Å), формируя цепочки {CuMn(cpdc)₂}. Молекулы 4,4'-bpy соединяют атомы Cu(II) и Mn(II) из соседних цепочек, образуя слоистую структуру (M²⁺-N 1.958(11)-2.415(11) Å).

присутствуют два типа атомов меди(II): Cu1 с квадратно-пирамидальным окружением CuNO₄ и Cu2 с октаэдрическим окружением CuN₂O₄. Атомы марганца(II) имеют октаэдрическое окружение MnO₆. Два cpdc-аниона образуют бис-хелатный фрагмент с атомом Cu2 (Cu-O 1.9226(13)- 1.9480(13) Å; ∠O-Cu-O

протяженным лигандом 4,4'-bpy был синтезирован двумерный полимер со слоистой структурой $\{[CuMn(cpdc)_2(4,4'-bpy)_2]\}_n$ (34) с топологией *sql* (Рис. 21). В этом соединении атомы меди(II) имеют октаэдрическое окружение CuN₂O₄, а атомы марганца(II) –

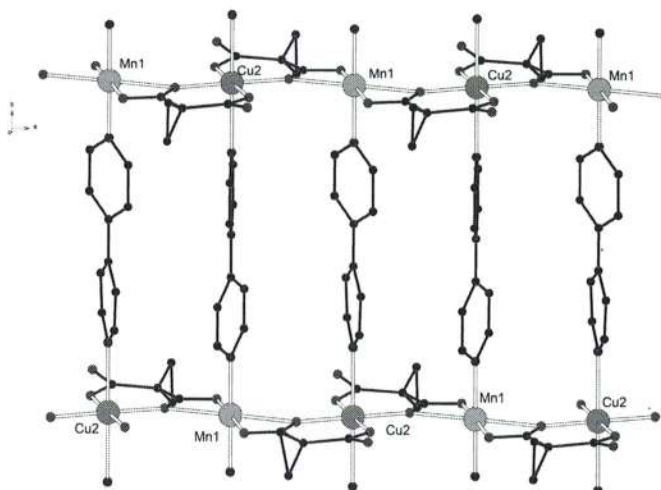


Рис. 21 – Строение полимера лестничной структуры $\{[\text{CuMn}(\text{cpdc})_2(4,4'\text{-bpy})_2]\}_n$ (34), атомы водорода не показаны.

Глава 3.5. Координационные полимеры, получаемые в результате твёрдофазной реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения

Четыре координационных полимера, содержащие bpe и H_2AlmaI , имеют близкое расположение данных лигандов. Было подтверждено, что они подвергаются твёрдофазной фотоиницируемой реакции [2+2]-циклоприсоединения. Их монокристаллы были облучены ксеноновой лампой (Xe-лазер, $\lambda = 365$ нм, источник 200 Вт, используемый при 40% полной интенсивности), а затем проанализированы методом монокристаллической рентгенографии. Объемные образцы исследовали методами порошковой рентгенографии и ^1H ЯМР. Все три метода подтвердили, что соединения претерпели твёрдофазные реакции.

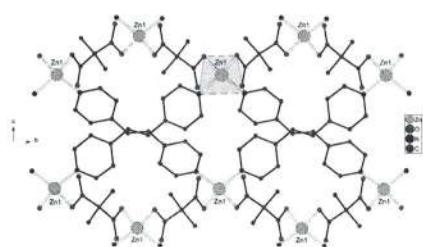


Рис. 22 – Строение каркасного полимера $\{[Zn(bpe)(Me_2mal)] \cdot H_2O\}_n$ (**3**), атомы водорода не показаны

uv = 365 нм
 8 часов

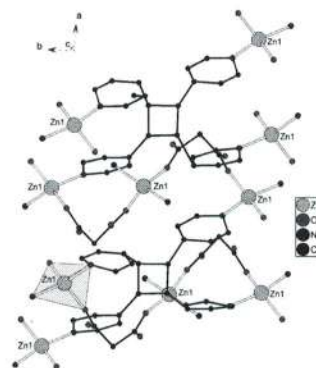


Рис. 23 – Строение $\{[Zn(bpe)(Me_2mal)]_2[Zn_2(tpcb)(Me_2mal)_2] \cdot H_2O\}_n$ (**3a**), атомы водорода и метильные заместители не показаны.

Взаимное расположение лигандов bpe в **3** не очень эффективно для реакции [2+2]-циклоприсоединения, поскольку ни один из двух лигандов не компланарен. При таком расположении ни один этиленовый фрагмент не расположен параллельно (Рис. 22), а расстояния между атомами углерода этиленовых групп равны 3.9 и 4.4 Å. УФ-облучение монокристалла в токе N₂ в течение 4 ч не повлияло на структуру. Тогда монокристалл облучался на воздухе при комнатной температуре в течение ещё 8 часов. При этом интенсивности отражений резко менялись, так что структуру можно было получить только с помощью синхротронного излучения. По данным рентгеноструктурного анализа установлены 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 может повлиять на взаимное расположение молекул bpe в координационном полимере и способствовать протеканию фотоиницируемой реакции [2+2]-циклоприсоединения. Потеря молекул растворителя с последующими реакциями превращения монокристалла в монокристалл (SCSC) ранее наблюдалась в других карбоксилатах цинка (II) [2,3], поэтому данная реакция является новым примером двухстадийного процесса SCSC. Данные ¹H ЯМР также свидетельствуют о том, что продукт реакции содержит только *rtct*-изомер, как это предполагалось из предварительной организации

лигандов внутри кристалла. Поскольку и исходный комплекс, и продукт реакции представляют собой каркасные координационные полимеры, фотоиницируемый процесс в **3** имеет тип $3D \rightarrow 3D'$. При этом продукт реакции содержит лиганд K^4 вместо двух лигандов B^2 , таким образом, изменение в сети также представляет интерес. Предположив полную конверсию полимера в $[Zn_2(tpcb)(Me_2mal)_2] \cdot 0.5H_2O$, где $tpcb = tpcb =$ тетракис(4-пиридил)циклобутан, была оценена топология облученного образца как 4,4,4-координированную сеть с точечным символом $\{4 \cdot 6^4 \cdot 8\} \{6^5 \cdot 8\} \{4^3 \cdot 6^3\}$, которая представляет собой новую топологическую сеть.

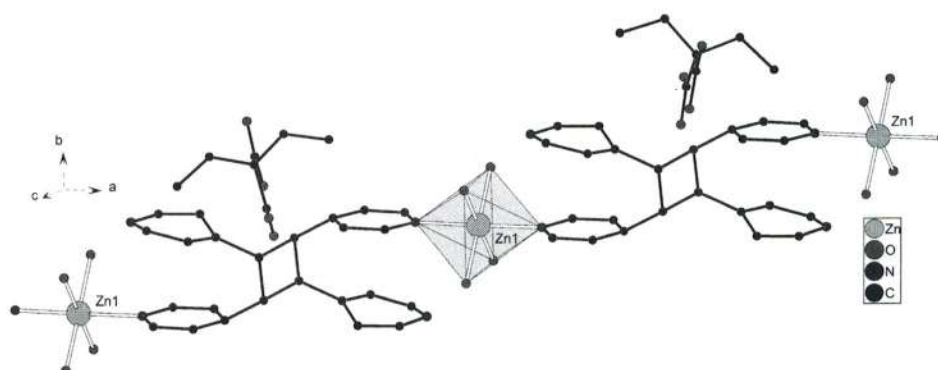


Рис. 24 – Фрагмент цепи в $\{[Zn(H_2O)_4(bpe)_2]_{0.15}[Zn(H_2O)_4(tpcb)]_{0.85}(NEt_2Mal)_4\}_n$ (**7a**), атомы водорода и не показаны.

Параллельная ориентация молекул комплекса $[Zn(bpe)_2(H_2O)_4](NEt_2mal)_2$ (**7**) в кристаллической упаковке стабилизируются межмолекулярными связями $O-H \cdots N$. Лиганды bpe расположены в параллельных плоскостях и расстояние между эквивалентными атомами составляет $3.7366(3) \text{ \AA}$. Во время УФ-облучения происходит $0D \rightarrow 1D$ $[2+2]$ -циклоприсоединение. Взаимное расположение лигандов bpe в **7** позволяет $rcit$ - $tpcb$ действовать как мостиковый лиганд, и цепь $[Zn_2(tpcb)(H_2O)_8]^{4+}$ является единственным продуктом реакции. Реакция проходит по типу монокристалл \rightarrow монокристалл, так что полученная структура также подходит для монокристалльной рентгеноструктурной дифракции. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что после облучения в течение 3

часов монокристалл содержал 15% исходного вещества. Дальнейшее облучение этого же монокристалла не изменяет скорость превращения. Присутствие как молекул *bpe*, так и *rctt-tpcb* также было продемонстрировано рентгеноструктурным анализом порошка и данными ^1H ЯМР.

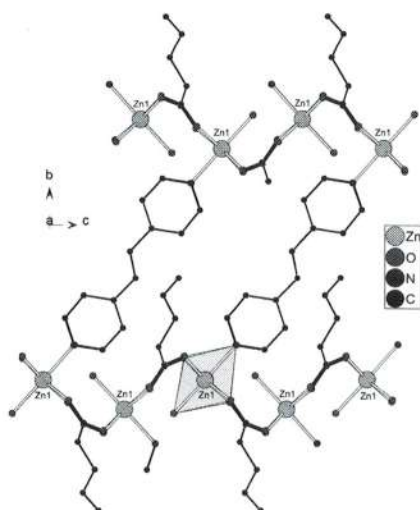


Рис. 25 – Строение каркасного полимера $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpe})(\text{Almal})_2]_n$ (**12**), атомы водорода не показаны.

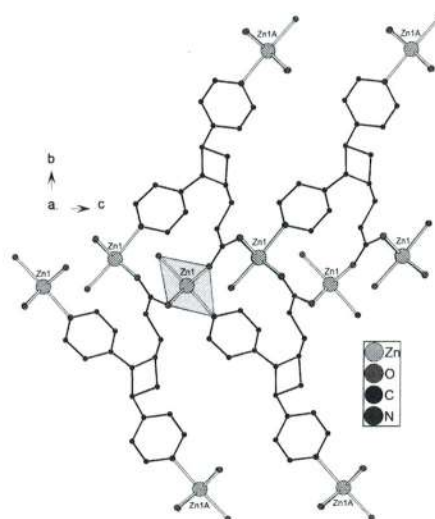
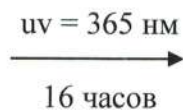


Рис. 26 – Строение $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Almal})_{1.25}(\text{bpcbmal})_{0.75}(\text{bpe})_{0.25}]_n$ (**12a**), атомы водорода и не показаны.

При облучении монокристалла **12** в течение 16 часов при комнатной температуре фотореакция протекала по монокристалл-монокристаллическому типу с частичным распадом монокристалла. Дальнейшее облучение привело к его растрескиванию. Согласно результатам, полученным для лучшего монокристалла продукта фотореакции, он после облучения сохранил моноклинную кристаллическую систему, а заселенность двух позиций, уточненная по данным рентгеноструктурного анализа, показала конверсию *bpe* почти 75%. Таким образом, после 16 часов облучения состав продукта реакции составил $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Almal})_{1.25}(\text{bpcbmal})_{0.75}(\text{bpe})_{0.25}]_n$ (**12a**) (*bpcbmal* = 2-(((1R,2S,3S)-2,3-ди(пиридин-4-ил)циклобутил)метил)малонат). Стоит отметить, что данные ^1H ЯМР порошкообразного образца **12a**, облученного в течение 20 часов, дали более высокую степень конверсии, равную 80%. В **12a** фрагмент *bpcbmal* можно рассматривать как гексадентатный хелатно-мостиковый

лиганд, координированный к пятому атому металла, тогда как молекулы *bpe* и *Almal* соединяют два и три атома Zn(II) соответственно.

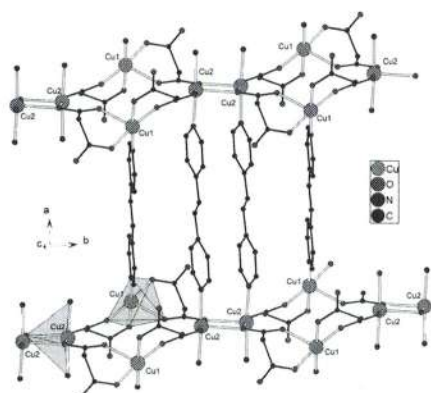


Рис. 27 – Строение слоистого полимера $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (28), атомы водорода не показаны

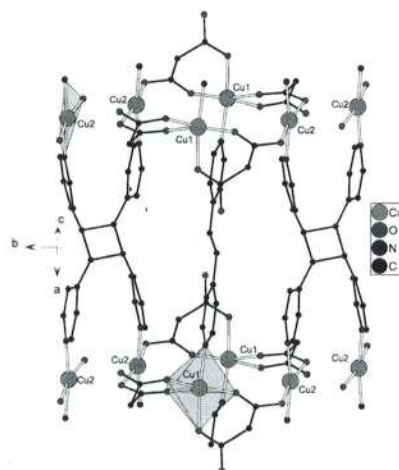
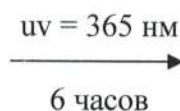


Рис. 28 – Строение $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})(\text{trcb})(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (28a), атомы водорода и не показаны.

Монокристалл координационного полимера $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})_3(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (28) подвергался облучению в течение 6 ч, а затем вновь исследовалась его кристаллическая структура. Отмечено, что в этом кристалле фотоиницированная реакция [2+2]-циклоприсоединения протекает также по SCSC принципу. Фрагмент такой кристаллической структуры изображен на рисунке 28. Никакой остаточной плотности, соответствующей молекулам *bpe*, в области молекулы *trcb* не наблюдалось, тем самым, в результате данной фотохимической реакции наблюдалась 100% конверсия в продукт 28a. Был получен только *rcitt*-изомер *trcb*. Два параллельных –C18=C19–фрагмента в 28 вступают в реакцию с образованием $\{[\text{Cu}_4(\text{bpe})(\text{trcb})(\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (28a). Таким образом, полученный *trcb* действует как μ_4 -мостиковый лиганд (Cu–N 2.028(3)–2.073(3) Å). Поскольку реакция происходила между молекулами внутри координационного полимера, полученная сеть также была двухпериодической, но имела новую топологию с точечным символом $\{4 \cdot 6^2\}_2 \{4^2 \cdot 6^3 \cdot 8\} \{4^6 \cdot 6^2 \cdot 8^2\}_2 \{6^3\}_2$ лежащей в ее основе сети 3,3,4,5-с.

Основные результаты и выводы

1. Разработаны методики синтеза гомо- и гетерометаллических полимеров переходных металлов 3d-ряда с анионами замещённых малоновых кислот и мостиковыми N-донорными лигандами. Выделено и охарактеризовано методом РСА 32 новых соединения Zn^{II} , Cu^{II} , Mn^{II} , Cu^{II} - Mn^{II} .
2. Найденны условия получения МОКП высокой (3D-,2D-) и низкой (1D-) размерности в зависимости от выбора исходной соли металла и заместителя в малонат-анионе.
3. Обнаружено, что взаимодействие диэтилмалонатов калия и бария с $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ приводит к получению нехарактерных для цинка(II) слоистых МОКП: $\{[Zn(H_2O)(4,4'\text{-bpy})(Et_2mal)] \cdot 0.5EtOH \cdot 1.5H_2O\}_n$ и $\{[Zn_4(H_2O)_2(4,4'\text{-bpy})_3(Et_2mal)_4] \cdot 6H_2O\}_n$ (**10**), соответственно.
4. Обнаружено несколько изоструктурных рядов координационных полимеров, где наблюдались схожие структуры для различных комбинаций ионов металлов и лигандов. В некоторых случаях наблюдалось необычное координационное поведение, такое как терминальная координация 4,4'-бипиридина в полимере $Mn(II)$ $[Mn(H_2O)_2(4,4'\text{-bpy})(HEt_2Mal)_2]_n$ (**32**) и $Zn(II)$ $\{[Zn(4,4'\text{-bpy})_{1.5}(Et_2mal)] \cdot H_2O\}_n$ (**5**).
5. Проведены фотохимические реакции [2+2]-фотоприсоединения в твёрдой фазе для полимеров $\{[Zn(bpe)(Me_2mal)] \cdot H_2O\}_n$ (**3**) \rightarrow $\{[Zn(bpe)(Me_2mal)]_2[Zn_2(tpcb)(Me_2mal)_2] \cdot H_2O\}_n$ (**3a**) (3D \rightarrow 3D') (30% конверсия); $[Zn(bpe)_2(H_2O)_4](HEt_2mal)_2$ (**7**) \rightarrow $\{[Zn(H_2O)_4(bpe)_2]_{0.15}[Zn(H_2O)_4(tpcb)]_{0.85}(HEt_2Mal)_4\}_n$ (**7a**) (0D \rightarrow 1D) (85% конверсия); $\{[Cu_4(bpe)_3(mal)_4] \cdot 6H_2O\}_n$ (**28**) \rightarrow $\{[Cu_4(bpe)(tpcb)(mal)_4] \cdot 6H_2O\}_n$ (**28a**) (2D \rightarrow 2D') (100% конверсия). На основании данных РФА и ¹H ЯМР была оценена степень конверсии при протекании [2+2]-фотоприсоединения.

6. Впервые показана возможность протекания реакции *кросс*-[2+2]-фотоциклоприсоединения по типу «монокристалл → монокристалл» на примере МОКП $[Zn_2(H_2O)_2(bpe)(Almal)_2]_n$ (12) → $[Zn_2(H_2O)_2(Almal)_{1.25}(bpcbmal)_{0.75}(bpe)_{0.25}]_n$ (12a) с превращением 3D→3D'.
7. Проанализированы топологические структуры образующихся полимеров и показаны возможности существования ранее не встречавшихся в данном классе сеток на примере $\{[Zn_4(H_2O)_2(4,4'-bpy)_3(Et_2mal)_4] \cdot 6H_2O\}_n$ (10) (двумерная топология *bey*). Синтезированы соединения с новыми топологическими структурами $\{[Zn(bpa)(Et_2mal)] \cdot 0.38H_2O\}_n$ (6) (*igcl*), $\{[Cu_4(bpe)(tpcb)(mal)_4] \cdot 6H_2O\}_n$ (28a).

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. E.N. Zorina-Tikhonova, A.S. Chistyakov, M.A. Kiskin, A.A. Sidorov, P.V. Dorovatovskii, Y.V. Zubavichus, E.D. Voronova, I.A. Godovikov, A.A. Korlyukov, I.L. Eremenko, A.V. Vologzhanina, Exploitation of knowledge databases in the synthesis of zinc(II) malonates with photo-sensitive and photo-insensitive N,N'-containing linkers // IUCrJ. – 2018. – Vol. 5. – P. 293–303, DOI: 10.1107/S2052252518001641.
2. A.D. Volodin, A.A. Korlyukov, E.N. Zorina-Tikhonova, A.S. Chistyakov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko, A.V. Vologzhanina, Diastereoselective solid-state crossed photocycloaddition of olefins in a 3D Zn(II) coordination polymer // Chemical Communications. – 2018. – Vol. 54, Issue 98. – P. 13861–13864, DOI: 0.1039/c8cc07734g.
3. I.E. Ushakov, A.S. Goloveshkin, E.N. Zorina-Tikhonova, A.S. Chistyakov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko, A.D. Volodin, A.V. Vologzhanina, Synthesis, crystal structures and solid state reactions of zinc(II) cyclobutane-1,1'-dicarboxylates containing 1,2-bis(pyrid-4-yl)ethylene // Mendeleev Communications. – 2019. – Vol. 29, Issue 6. – P. 643–645, DOI: 10.1016/j.mencom.2019.11.012.

4. E.N. Zorina-Tikhonova, **A.S. Chistyakov**, V.A. Novikova, D.A. Knyazev, N.V. Gogoleva, D.O. Blinou, N.N. Efimov, P.V. Dorovatovskii, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko, A.V. Vologzhanina, Design and synthesis of copper(II) malonates with N,N'-containing linkers // *CrystEngComm*. – 2023. – Vol. 25. – P. 2859–2870, DOI: 10.1039/d3ce00081h.

Список цитируемой литературы

1. M.C. Zhu, L. Dai, E.J. Gao, L. Lin, B. Wang, & L. Liu, Synthesis, characterization and cytotoxicity of a carboxylic ligand 2,2-bis(3-phenylpropyl)malonic acid and a corresponding Mn(II) complex // *Dalton Transactions*. – 2012. – Vol. 41, Issue 43. – P. 13352–13358, DOI: 10.1039/C2DT31635H.
2. O.Y. Ou, W.T. Liu, J.Y. Li, G.G. Zhang, J. Wang, & M.L. Tong, Solvochromic and photodimerization behaviour of 1D coordination polymer via single-crystal-to-single-crystal transformation // *Chemical communications*. – 2011. Vol. 47, Issue 33. – P. 9384–9386, DOI: 10.1039/C1CC13018H.
3. G.L. Li, G.Z. Liu, L.F. Ma, L.Y. Xin, X.L. Li, & L.Y. Wang, Crystallographic determination of solid-state structural transformations in a dynamic metal–organic framework. // *Chemical communications*. – 2014. – Vol. 50, Issue 20. – P. 2615–2617, DOI: 10.1039/C3CC49106D.