

УДК 541.49; 546.47; 546.02

2D-КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Zn(II) С ДИАНИОНАМИ ДИЭТИЛМАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 4,4'-БИПИРИДИНОМ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2024 г. А. С. Чистяков¹, Е. Н. Зорина-Тихонова^{1,*}, А. В. Вологжанина²,
М. А. Кискин¹, И. Л. Еременко^{1,2}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: ezorinatikhonova@gmail.com

Поступила в редакцию 24.01.2024 г.

После доработки 21.02.2024 г.

Принята к публикации 29.02.2024 г.

Синтезированы два новых координационных соединения цинка(II) с анионами диэтилмалоновой кислоты ($\text{Et}_2\text{mal}^{2-}$) и 4,4'-бипиридином (4,4'-bipy): $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bipy})(\text{Et}_2\text{mal})] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I) и $\{[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II). По данным рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2323336 (I), 2323337 (II)), оба соединения представляют собой 2D-полимеры с топологией **sql** и **bey** соответственно. Было показано, выбор исходной соли цинка(II) и растворителя при соблюдении близких условий синтеза определяют состав и строение полимеров.

Ключевые слова: координационные полимеры, диэтилмалоновая кислота, цинк(II), замещенные малонаты, дикарбоксилаты, 4,4'-бипиридин

DOI: 10.31857/S0132344X24080027, EDN: MRKRSG

Класс координационных полимеров 3d-металлов привлекает большое внимание со стороны исследователей благодаря многообразию их свойств и обширному спектру областей применения. Такие соединения могут обладать каталитическими [1,2], магнитными [3–5], люминесцентными [6, 7] свойствами. Особое внимание привлекает возможность их использования для разделения промышленных газов и жидкостных смесей [8–10]. Для синтеза координационных полимеров распространено применение различных дикарбоксилатных лигандов, поскольку наличие двух карбоксильных групп способствует их мостиковой координации [11, 12].

Смешаннолигандные координационные полимеры цинка(II), содержащие в своем составе анионы различных дикарбоновых кислот и N-донорные лиганды, активно изучаются в качестве сорбционных и люминесцентных материалов [13–16], служат основой для изучения фотохимических реакций [17–19]. Малонатные координационные полимеры цинка с дополнительными N-донорными лигандами

представлены в большей степени соединениями с анионами незамещенной малоновой кислоты [20–34], однако использование ее замещенных аналогов позволяет получать комплексы иного строения. Кроме того, в зависимости от природы заместителей и, соответственно, вариантов упаковки в кристалле возможно варьирование химико-физических свойств таких молекул [35–38]. В настоящее время химия диэтилмалонатных координационных полимеров цинка с дополнительными N-донорными лигандами ограничивается единичными примерами [39], также описаны некоторые смешаннолигандные диэтилмалонаты меди(II) и марганца(II) [40, 41].

В данной работе продемонстрированы два способа получения координационных полимеров цинка(II) с диэтилмалоновой кислотой ($\text{H}_2\text{Et}_2\text{mal}$) и 4,4'-бипиридином (**4,4'-bipy**) (в качестве мостикового N-донорного лиганда: $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bipy})(\text{Et}_2\text{mal})] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I) и $\{[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II)), изучены структурные и топологические особенности полученных соединений, а также выявлено, что для данной системы воз-

можно разнообразие продуктов при использовании различных исходных солей и растворителей в процессе кристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез всех соединений проводили на воздухе с использованием дистиллированной воды. Также в работе использовали следующие коммерчески доступные реагенты: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч., «Химмед»), $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (ч., «РЕАХИМ»), диэтилмалоновая кислота (H_2Et_2mal , 98%, Sigma Aldrich), KOH (х.ч., «Химмед»), $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (98%, Sigma Aldrich), 4,4'-бипиридин (4,4'-bipy, 98%, Alfa Aesar), этанол (EtOH, 96%), ацетонитрил (х.ч., «Химмед»). ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (Perkin Elmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 4000–400 cm^{-1} .

Синтез $\{[Zn(H_2O)(4,4'-bipy)(Et_2mal)] \cdot 0.5C_2H_5OH \cdot 1.5H_2O\}_n$ (I). Синтез проводили методом медленного смешения. Навески диэтилмалоновой кислоты (0.016 г, 0.1 ммоль) и KOH (0.011 г, 0.2 ммоль) растворяли в 10 мл дистиллированной воды. К полученному раствору добавляли навеску $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.030 г, 0.1 ммоль) и перемешивали до полного растворения. Полученную смесь помещали на дно пробирки. Затем аккуратно наслаивали 2 мл дистиллированной воды, потом 5 мл EtOH. В 10 мл EtOH растворяли навеску 4,4'-бипиридина (0.031 г, 0.2 ммоль) и полученный светло-желтый раствор аккуратно наслаивали сверху. Через 3 нед. получали бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. Кристаллы I выделяли фильтрованием, промывали холодным MeCN ($T = 5^\circ C$) и высушивали на воздухе. Выход 0.016 г (36% в расчете на $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3520 сл, 3182 сл. ш, 2968 сл, 2877 сл, 1661 сл, 1597 с, 1518 ср, 1465 ср, 1411 ср, 1369 ср, 1254 сл, 1222 сл, 1183 сл, 1152 сл, 1067 сл, 1046 сл, 1010 сл, 945 сл, 864 сл, 817 с, 770 сл, 723 ср, 689 ср, 633 ср, 585 ср, 527 сл, 470 ср, 425 сл.

Синтез $\{[Zn_4(H_2O)_2(4,4'-bipy)_3(Et_2mal)_4] \cdot 6H_2O\}_n$ (II). Синтез проводили методом медленного смешения. Навески диэтилмалоновой кислоты (0.016 г, 0.1 ммоль), $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (0.020 г, 0.1 ммоль) и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.030 г, 0.1 ммоль) растворяли в 10 мл дистиллированной воды при постоянном

перемешивании на плитке при температуре $75^\circ C$ в течение 30 мин. Наблюдали образование белого осадка $BaSO_4$. Осадок отфильтровывали, маточный раствор помещали на дно пробирки. Наслаивали 3 мл дистиллированной воды и затем 5 мл MeCN. В 10 мл MeCN растворяли навеску 4,4'-бипиридина (0.031 г, 0.2 ммоль) и полученный светло-желтый раствор аккуратно наслаивали сверху. Через 3 нед. получали бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. Кристаллы II выделяли фильтрованием, промывали холодным MeCN ($T = 5^\circ C$) и высушивали на воздухе. Выход 0.019 г (49% в расчете на $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$).

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3270 ср. ш, 2963 сл, 2935 сл, 2835 сл, 2360 сл, 1527 с, 1442 ср, 1413 ср, 1385 ср, 1315 ср, 1296 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.

РСА. Кристаллы соединений I и II получали из реакционной смеси. Рентгенодифракционный эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Apex 2 CCD. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных. Структуры расшифрованы методом сопряженного пространства, реализованном в программе SHELXT [42] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2018/3 [43] по F^2 по всем данным с помощью программы OLEX2 [44]. Одна из молекул воды и молекула этанола в структуре I и одна из молекул воды в структуре II разупорядочены по двум положениям и уточнены с половинной заселенностью. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели «наездника» с изотропными тепловыми параметрами, равными $U_{iso} = 1.2U_{eq}(C)$ или $1.5U_{eq}(O)$, где $U_{eq}(X)$ – эквивалентные, изотропные тепловые параметры атомов, с которыми связан атом водорода.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения приведены в табл. 1. Топология базовых сеток координационных полимеров установлена с помощью комплекса программ ToposPro [45], как описано в [46].

Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2323336 (I), 2323337 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

Таблица 1.

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₇ Zn	C ₅₈ H ₈₀ N ₆ O ₂₄ Zn ₄
Молекулярная масса	447.78	1506.76
T, К	120.0(2)	120.0(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	C2/c	P $\bar{1}$
Z	8	1
a, Å	18.3417(18)	7.7240(15)
b, Å	17.5199(17)	10.511(2)
c, Å	12.9134(12)	20.330(4)
α , град	90	93.12(3)
β , град	100.475(2)	92.53(3)
γ , град	90	91.34(3)
V, Å ³	4080.5(7)	1646.0(6)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.458	1.520
μ , мм ⁻¹	1.245	1.522
F(000)	1872	782
Число измеренных отражений	35146	29533
Число независимых отражений (R_{int})	8737 (0.062)	10060 (0.123)
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	5045	5917
Количество уточняемых параметров	253	418
R_1	0.068	0.087
wR_2	0.163	0.187
GOOF	1.06	1.07
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ⁻³	1.87/–2.13	1.40/–1.60

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии нитрата цинка с диэтилмалонатом калия или диэтилмалоната цинка с 4,4'-бипиридином в условиях медленного смешения реагентов образуются 2D-полимеры $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(4,4'\text{-bipy})(\text{Et}_2\text{mal})] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I) или $\{[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})_3(\text{Et}_2\text{mal})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II) соответственно. Условия синтеза I и II отличаются выбором исходной соли цинка(II) и растворителя, этанола и ацетонитрила соответственно. Ранее нами были описаны два диэтилмалоната цинка(II) с 4,4'-бипиридином $\{[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_{1.5}(\text{Et}_2\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ и $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(4,4'\text{-bipy})] \cdot (\text{HEt}_2\text{mal})_2 \cdot 4,4'\text{-bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, при этом в случае использования в качестве исходной соли нитрата цинка(II) в отсутствие основания не наблюдалось координации анионов кислоты к атомам цинка: они присутствовали в кристалле в качестве анионов [39].

В ИК-спектрах полученных соединений присутствуют полосы валентных асимметричных и симметричных колебаний карбоксильных групп анионов диэтилмалоновой кислоты в области 1597, 1369 и 1527, 1385 см⁻¹ для соединений I и II соответственно. Широкие пики в области 3270 и 3182 см⁻¹ для I и II присутствуют, поскольку оба соединения содержат координированные и сольватные молекулы воды. Сильные полосы при 817 и 811 см⁻¹ для I и II соответствуют деформационным колебаниям групп C–H гетероароматических фрагментов 4,4'-бипиридина.

Кристаллическое и молекулярное строение комплексов I и II было определено с помощью рентгеноструктурного анализа. Независимые части их ячеек приведены на рис. 1. В структуре I содержатся два типа атомов цинка, один анион, молекула 4,4'-бипиридина, координированная атомом Zn(2) молекула воды, две сольватные мо-

лекулы воды (одна с полной, другая с половинной заселенностью) и наполовину заселенная молекула этанола. Дикарбоксилат-анион является хелатно-мостиковым лигандом, координированным через два атома кислорода к атому Zn(1) и через третий атом O — к атому Zn(2). 4,4'-Бипиридин и вода в составе комплекса играют роль мостикового и концевого лигандов. В результате комплекс имеет состав $[Zn(H_2O)(4,4'-bipy)(Et_2mal)]$ (рис. 2а). Атомы цинка в нем образуют

координационные полиэдры ZnO_4N_2 в виде искаженного октаэдра, аксиальные связи которого образованы атомами азота молекул бипиридина, а экваториальная — четырьмя атомами кислорода двух хелатных Et_2mal -анионов (Zn(1)) или двумя молекулами воды и двумя атомами кислорода от Et_2mal -анионов (Zn(2)). Длины связей Zn–N при этом больше, чем у связей Zn–O, самые короткие из которых — с хелатно-координированными Et_2mal -анионами (табл. 2).

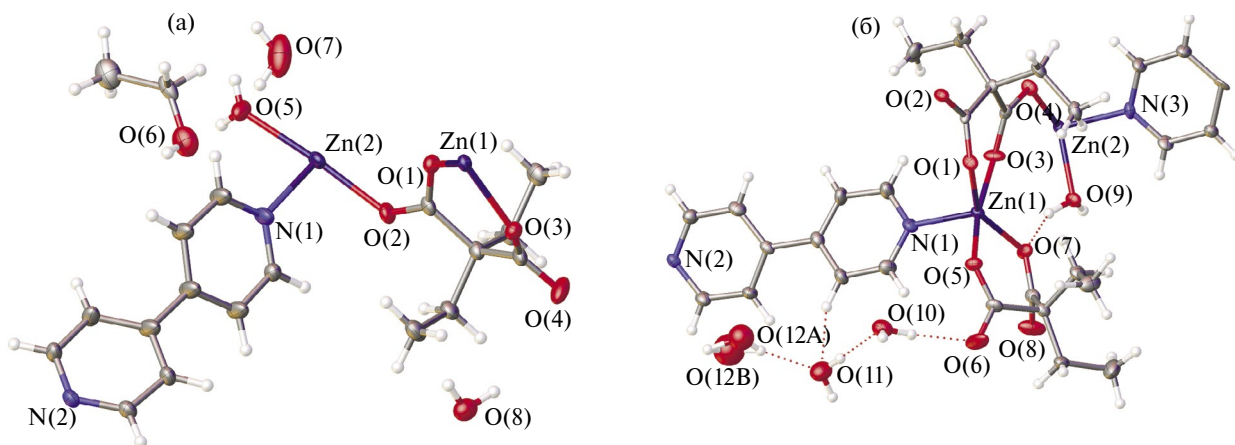


Рис. 1. Независимая часть ячейки I (а) и II (б) в представлении атомов тепловыми эллипсоидами (изображены с вероятностью $p = 50\%$).

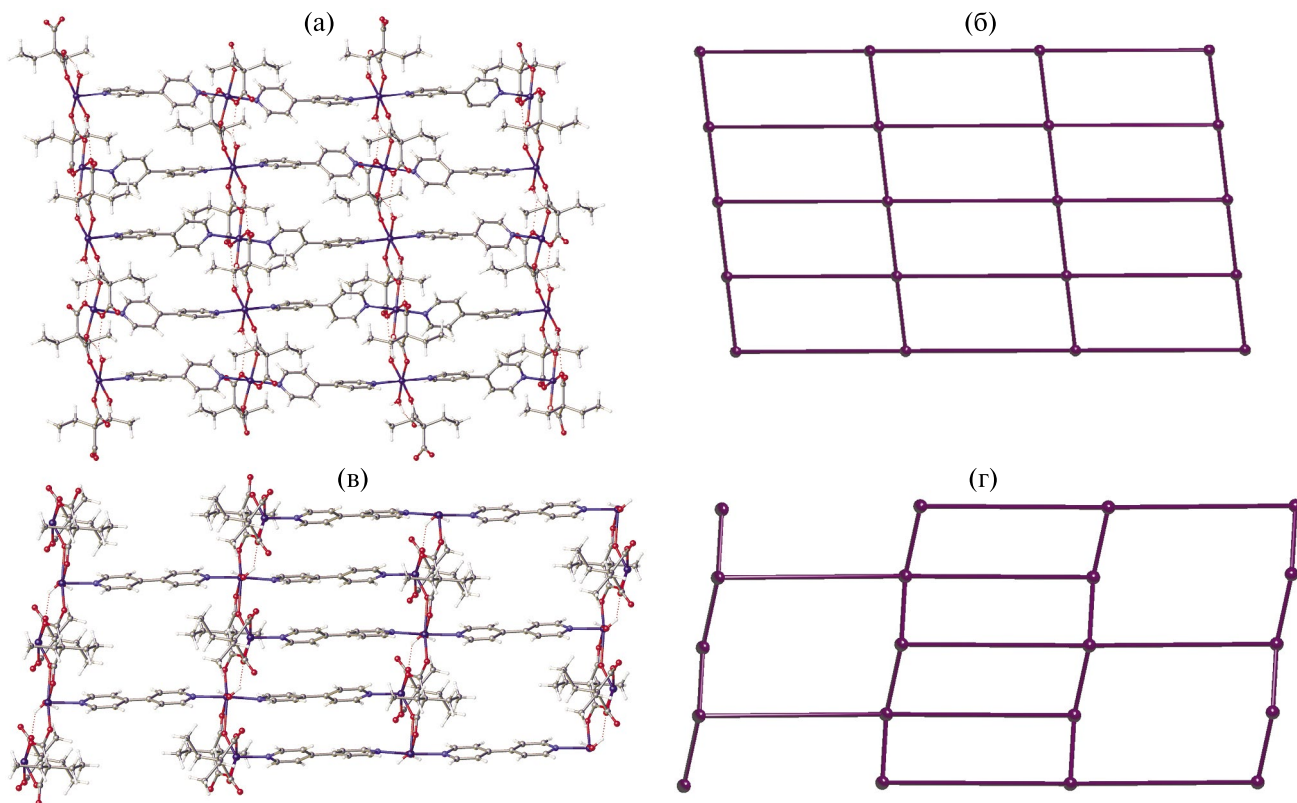


Рис. 2. Фрагменты слоев состава $[Zn(H_2O)(4,4'-bipy)(Et_2mal)]$ и $[Zn_4(H_2O)_2(4,4'-bipy)_3(Et_2mal)_4]$ в I (а) и II (в) и сетки, полученных упрощением этих структур с топологией **sql** (б) и **bey** (г) соответственно.

Таблица 2. Длины связей (Å) в комплексах I и II

Комплекс	Центральный атом	Связь		
		Zn–N(4,4'-bipy)	Zn–O(H ₂ O)	Zn–O(Et ₂ mal)
I	Zn(1)	2.224(2)	2.151(2)	2.026(2)–2.030(2)
	Zn(2)	2.155(2)		2.087(2)
II	Zn(1)	2.061(5)	2.060(4)	1.954(4)–2.038(4)
	Zn(2)	2.132(5)–2.173(5)		2.022(4)–2.357(4)

Независимая часть ячейки в структуре II содержит по два катиона цинка и Et₂mal-аниона, полторы молекулы 4,4'-бипиридина, одну координированную и три некоординированные молекулы воды. Один из Et₂mal-анионов — хелатный, а другой — хелатно-мостиковый, которые используют для координации, соответственно, два и четыре своих атома O. 4,4'-Бипиридин и вода в составе комплекса также являются мостиковым и концевым лигандами соответственно. Состав комплекса без учета сольватных молекул воды — [Zn₄(H₂O)₂(4,4'-bipy)₃(Et₂mal)₄], строение слоистое (рис. 2в). Атом Zn(1) имеет координационный полиэдр состава ZnO₄N в виде искаженной квадратной пирамиды с атомом N в вершине и атомом металла, на 0.414(2) Å выходящим из плоскости, образованной атомами кислорода. Несмотря на разную природу атомов, образующих этот пятивершинник и большую вариацию длин связей (табл. 2), суммарное отклонение атомов, оцененное по алгоритму, описанному в [47], составляет всего 0.838 Å. Координационный полиэдр атома Zn(2) — искаженный октаэдр состава ZnO₄N₂, в экваториальной плоскости ко-

торого расположены молекула воды, по два и одному атому O от двух разных Et₂mal-анионов. Для пентакоординированного атома цинка соответствующие длины координационных связей заметно короче, чем для гексакоординированного.

Оба комплекса, [Zn(H₂O)(4,4'-bipy)(Et₂mal)] и [Zn₄(H₂O)₂(4,4'-bipy)₃(Et₂mal)₄], являются слоистыми, что нехарактерно для комплексов цинка(II) с анионами малоновых кислот и аналогами 4,4'-бипиридина [39]. Более того, им отвечает топология базовой сетки, соответственно, **sql** и ее производной **bey** (рис. 2б и 2г) в обозначениях базы данных Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR, [48]). Ранее среди комплексов цинка(II) был обнаружен лишь один координационный полимер с топологией плоско-квадратной сетки **sql**, [Zn(4,4'-bipy)(Ph(CH₂)₃mal)(H₂O)] · 4H₂O [49], а топология **bey** не наблюдалась. Наоборот, оба типа координационных полимеров были ранее получены среди комплексов меди(II) [50]. Бесконечные слои [Zn(H₂O)(4,4'-bipy)(Et₂mal)] связаны между собой водородными связями с участием

Таблица 3. Геометрические параметры водородной связи в структурах I и II*

Комплекс	D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град
		D–H	H...A	D...A	
I	O(5)–H(5A)...O(1) ⁱ	0.86	1.939	2.683(3)	143.4
	O(5)–(H5B)...O(7) ⁱ	0.86	1.999	2.716(4)	167.6
	O(6)–(H6)...O(4) ⁱⁱ	0.84	1.767	2.599(7)	170.3
	O(7)–(H7E)...O(6)	0.85	2.243	3.061(8)	161.4
	O(7)–(H7D)...O(8) ⁱⁱ	0.85	1.973	2.617(6)	131.8
II	O(9)–(H9A)...O(7)	0.88	1.962	2.747(6)	148.1
	O(9)–(H9B)...O(5) ⁱⁱⁱ	0.88	1.815	2.694(5)	178.9
	O(10)–(H10A)...O(8) ^{iv}	0.87	1.880	2.725(6)	163.2
	O(10)–(H10B)...O(6)	0.87	1.875	2.736(7)	170.3
	O(11)–(H11C)...O(2) ^v	0.87	2.060	2.894(6)	160.2
	O(11)–(H11D)...O(10)	0.88	1.800	2.676(7)	173.3
	O(12A)–H12D)...O(11)	0.77	2.053	2.809(14)	166.8

* Операции симметрии: ⁱ 1–x, y, 3/2–z; ⁱⁱ 3/2–x, –1/2+y, 3/2–z; ⁱⁱⁱ –1+x, y, z; ^{iv} 1+x, y, z; ^v x, –1+y, z.

координированных и некоординированных молекул растворителя, параметры которых приведены в табл. 3. В случае $[Zn_4(H_2O)_2(4,4'-bipy)_3(Et_2mal)_4]$ сольватные молекулы воды поддерживают строение слоев за счет водородных связей (табл. 3), тогда как межслойные невалентные взаимодействия представлены преимущественно гидрофобными взаимодействиями Н...Н.

В результате были получены два новых координационных полимера цинка(II) с анионами диэтилмалоновой кислоты и 4,4'-бипиридином в качестве мостикового N-донорного лиганда: $\{[Zn(H_2O)(4,4'-bipy)(Et_2mal)] \cdot 0.5C_2H_5OH \cdot 1.5H_2O\}_n$ (I) и $\{[Zn_4(H_2O)_2(4,4'-bipy)_3(Et_2mal)_4] \cdot 6H_2O\}_n$ (II). По данным топологического анализа было показано, что происходит формирование нехарактерных для малонатных полимеров цинка(II) слоистых структур с топологиями **sql** и **bey**, для I и II соответственно. Отметим, что топология **bey**, ранее не наблюдавшаяся для координационных полимеров цинка, была успешно получена в этой работе при замене кристаллизационной смеси растворителей с H_2O : EtOH на H_2O : MeCN и использовании в качестве исходной соли сульфата цинка в методе медленного смешения растворителей. Данные результаты подчеркивают важность подбора условий синтеза для управления структурой координационных полимеров и открывают перспективы для дальнейших исследований в области дизайна новых молекулярных материалов с заданными свойствами.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

ИК-спектроскопия выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Рентгеновские данные получены в рамках государственного задания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bondarenko G.N., Ganina O.G., Lysova A.A. et al. // J. CO2 Util. 2021. V. 53. P. 101718.
2. Biradha K., Das S.K., Bu X.-H. // Cryst. Growth Des. 2022. V. 22. № 4. P. 2043.
3. Shao D., Moorthy S., Yang X., Yang J., Shi L., Singh S. K., Tian Z. // Dalton Trans. 2022. V. 51. № 2. P. 695.
4. He C.J., Wang Y.F., Li S.H. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. № 4. P. 1004.
5. Yambulatov D.S., Voronina J.K., Goloveshkin A.S. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 215.
6. Kuznetsova A., Matveevskaya V., Pavlov D. et al. // Materials, 2020. V. 13. № 12. P. 2699.
7. Pavlov D.I., Ryadun A.A., Samsonenko D.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 5. P. 857.
8. Lysova A.A., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S. et al. // Chem. Eng. J. 2023. V. 453. P. 139642.
9. Gu Y., Zheng J.J., Otake K.I. et al. // Nat. Commun. 2023. V. 14 № 1. P. 4245.
10. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2020. V. 59. № 46. P. 20561.
11. Demakov P.A. // Polymers. 2023. V. 15. № 13. P. 2891.
12. Бажина Е.С., Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н. et al. // Журн. структур. химии. 2019. V. 60. № 6. P. 893.
13. Su Y., Otake K.I., Zheng J.J. et al. // Nature. 2022. V. 611. № 7935. P. 289.
14. Buasakun J., Srilaoong P., Chainok K. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 511. P. 119839.
15. Wang X.W., Su Y.Q., Blatov V.A., Cui G.H. // J. Mol. Struct. 2023. V. 1272. P. 134239.
16. Matveevskaya V.V., Pavlov D.I., Ryadun A.A. et al. // Inorganics. 2023. V. 11. № 7. P. 264.
17. Sezer G.G., Yeşilel O.Z., Şahin O. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1143. P. 355.
18. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A. et al. // IUCrJ. 2018. V. 5. № 3. P. 293–303.
19. Volodin A.D., Korlyukov A.A., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. № 98. P. 13861.
20. Delgado F.S., Sanchiz J., Ruiz-Pérez C. et al. // CrystEngComm. 2003. V. 5. № 48. P. 280.
21. Liu K., Hu H., Sun J. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 174.
22. Hu M., Peng D.L., Zhao H. et al. // J Coord Chem. 2015. V. 68. № 11. P. 1947.
23. Zhao W., Fan J., Okamura T.A. et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 7. P. 2358.
24. Jiang C.H., Qi Y.M., Sun Y. et al. // J. Mol. Struct. 2012. V. 1017. P. 65.
25. Zhu H.L., Zheng Y.Q. // Synth. react. inorg. met.-org. chem. 2012. V. 42. № 5. P. 736.
26. Hyun M.Y., Hwang I.H., Lee M.M. et al. // Polyhedron. 2013. V. 53. P. 166.
27. Zhang Y., Kang X., Guo P et al. // Arab. J. Chem. 2022. V. 15. № 8 P. 103955.

28. Zhang X., Lu C., Zhang Q. et al. // *EurJIC*. 2003. V. 2003. № 6. P. 1181.
29. Ni T., Xing F., Shao M. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. № 7. P. 2999.
30. Liu Q., Li Y.Z., Song Y., Liu H., Xu Z. // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. № 12. P. 4701.
31. Zhang X., Xia B., Li X.Y et al. // *J. Solid State Chem.* 2020. V. 287. P. 121374.
32. Huang Q., Wang X., Li T., Meng X. // *J. Coord. Chem.* 2015. V. 68. № 1. P. 88.
33. Yang J.X., Qin Y.Y., Cheng J.K et al. // *Cryst. Growth Des.* 2015. V. 15. № 5. P. 2223.
34. Basu T., Sparkes H.A., Bhunia M.K., Mondal R. // *Cryst. Growth Des.* 2009. V. 9. № 8. P. 3488.
35. Deniz M., Pasan J., Fabelo O. // *New J Chem.* 2010. V. 34. № 11. P. 2515.
36. Zhang M.L., Wang J.J., Chen X.L. // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2014. V. 24. P. 879.
37. Deniz M., Pasan J., Fabelo O. et al. // *C. R. Chim.* 2012. V. 15. № 10. P. 911.
38. Gao E.J., Wang R.S., Lin L. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2012. V. 38 P. 386.
39. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A. et al. // *IUCrJ*. 2018. V. 5. P. 293.
40. Deniz M., Pasan J., Rasines B. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2017. V. 4. № 8. P. 13842.
41. Deniz M., Hernandez-Rodriguez I., Pasan J. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2012. V. 12. № 9. P. 4505.
42. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
43. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
44. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
45. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 7. P. 3576.
46. Shevchenko A.P., Blatov, V.A. // *Struct. Chem.* 2021. V. 32. P. 507.
47. Alvarez S., Alemany P., Casanova D., Cirera J., Lluell M., Avnir D. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. № 17–18. P. 1693.
48. O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. // *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. № 12. P. 1782.
49. Gao E.J., Wang R.S., Lin L. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2012. V. 38. P. 386.
50. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Novikova V.A. et al. // *CrystEngComm.* 2023. V. 25. № 19. P. 2859.

2D Coordination Polymers of Zn(II) with Diethylmalonic Acid Dianions and 4,4'-bipyridine: Synthesis and Structures

A. S. Chistyakov^a, E. N. Zorina-Tikhonova^{a,*}, A. V. Vologzhanina^b, M. A. Kiskin^a, and I. L. Eremenko^{a,b}

^a Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^b Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: ezorinatikhonova@gmail.com

Two new coordination compounds of zinc(II) with diethylmalonic acid anions (Et₂mal²⁻) and 4,4'-bipyridine (4,4'-bipy) are synthesized: {[Zn(H₂O)(4,4'-bipy)(Et₂mal)]·0.5C₂H₅OH·1.5H₂O}_n (I) and {[Zn₄(H₂O)₂(4,4'-bipy)₃(Et₂mal)₄]·6H₂O}_n (II). According to the XRD data (CIF files CCDC nos. 2323336 (I) and 2323337 (II)), both compounds are 2D polymers with the sql and bey topology, respectively. The choice of the initial zinc salt and solvent predetermines the compositions and structures of the polymers under similar synthesis conditions.

Keywords: coordination polymers, diethylmalonic acid, zinc(II), substituted malonates, dicarboxylates, 4,4'-bipyridine

REFERENCES

1. Bondarenko G.N., Ganina O.G., Lysova A.A. et al. // *J. CO₂ Util.* 2021. V. 53. P. 101718.
2. Biradha K., Das S.K., Bu X.-H. // *Cryst. Growth Des.* 2022. V. 22. № 4. P. 2043.
3. Shao D., Moorthy S., Yang X., Yang J., Shi L., Singh S.K., Tian Z. // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. № 2. P. 695.
4. He C.J., Wang Y.F., Li S.H. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93. № 4. P. 1004.
5. Yambulatov D.S., Voronina J.K., Goloveshkin A.S. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 215.
6. Kuznetsova A., Matveevskaya V., Pavlov D. et al. // *Materials*, 2020. V. 13. № 12. P. 2699.
7. Pavlov D.I., Ryadun A.A., Samsonenko D.G. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. № 5. P. 857.

8. Lysova A.A., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S. et al. // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 453. P. 139642.
9. Gu Y., Zheng J.J., Otake K.I. et al. // *Nat. Commun.* 2023. V. 14 № 1. P. 4245.
10. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020. V. 59. № 46. P. 20561.
11. Demakov P.A. // *Polymers.* 2023. V. 15. № 13. P. 2891.
12. Бажина Е.С., Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н. et al. // *Журн. структур. химии.* 2019. V. 60. № 6. P. 893.
13. Su Y., Otake K.I., Zheng J.J. et al. // *Nature.* 2022. V. 611. № 7935. P. 289.
14. Buasakun J., Srilaoong P., Chainok K. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 511. P. 119839.
15. Wang X.W., Su Y.Q., Blatov V.A., Cui G.H. // *J. Mol. Struct.* 2023. V. 1272. P. 134239.
16. Matveevskaya V.V., Pavlov D.I., Ryadun A.A. et al. // *Inorganics.* 2023. V. 11. № 7. P. 264.
17. Sezer G.G., Yeşilel O.Z., Şahin O. et al. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1143. P. 355.
18. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A. et al. // *IUCrJ.* 2018. V. 5. № 3. P. 293–303.
19. Volodin A.D., Korlyukov A.A., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. № 98. P. 13861.
20. Delgado F.S., Sanchiz J., Ruiz-Pérez C. et al. // *CrystEngComm.* 2003. V. 5. № 48. P. 280.
21. Liu K., Hu H., Sun J. et al. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1134. P. 174.
22. Hu M., Peng D.L., Zhao H. et al. // *J. Coord. Chem.* 2015. V. 68. № 11. P. 1947.
23. Zhao W., Fan J., Okamura T.A. et al. // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. № 7. P. 2358.
24. Jiang C.H., Qi Y.M., Sun Y. et al. // *J. Mol. Struct.* 2012. V. 1017. P. 65.
25. Zhu H.L., Zheng Y.Q. // *Synth. react. inorg. met.-org. chem.* 2012. V. 42. № 5. P. 736.
26. Hyun M.Y., Hwang I.H., Lee M.M. et al. // *Polyhedron.* 2013. V. 53. P. 166.
27. Zhang Y., Kang X., Guo P. et al. // *Arab. J. Chem.* 2022. V. 15. № 8. P. 103955.
28. Zhang X., Lu C., Zhang Q. et al. // *EurJIC.* 2003. V. 2003. № 6. P. 1181.
29. Ni T., Xing F., Shao M. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. № 7. P. 2999.
30. Liu Q., Li Y.Z., Song Y., Liu H., Xu Z. // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. № 12. P. 4701.
31. Zhang X., Xia B., Li X.Y. et al. // *J. Solid State Chem.* 2020. V. 287. P. 121374.
32. Huang Q., Wang X., Li T., Meng X. // *J. Coord. Chem.* 2015. V. 68. № 1. P. 88.
33. Yang J.X., Qin Y.Y., Cheng J.K. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2015. V. 15. № 5. P. 2223.
34. Basu T., Sparkes H.A., Bhunia M.K., Mondal R. // *Cryst. Growth Des.* 2009. V. 9. № 8. P. 3488.
35. Deniz M., Pasan J., Fabelo O. // *New J Chem.* 2010. V. 34. № 11. P. 2515.
36. Zhang M.L., Wang J.J., Chen X.L. // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2014. V. 24. P. 879.
37. Deniz M., Pasan J., Fabelo O. et al. // *C. R. Chim.* 2012. V. 15. № 10. P. 911.
38. Gao E.J., Wang R.S., Lin L. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2012. V. 38. P. 386.
39. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A. et al. // *IUCrJ.* 2018. V. 5. P. 293.
40. Déniz M., Pasán J., Rasines B. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2017. V. 4. № 8. P. 13842.
41. Deniz M., Hernandez-Rodriguez I., Pasan J. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2012. V. 12. № 9. P. 4505.
42. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
43. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
44. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
45. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 7. P. 3576.
46. Shevchenko A.P., Blatov, V.A. // *Struct. Chem.* 2021. V. 32. P. 507.
47. Alvarez S., Alemany P., Casanova D., Cirera J., Llunell M., Avnir D. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. № 17–18. P. 1693.
48. O’Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. // *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. № 12. P. 1782.
49. Gao E.J., Wang R.S., Lin L. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2012. V. 38. P. 386.
50. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Novikova V.A. et al. // *CrystEngComm.* 2023. V. 25. № 19. P. 2859.