

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.7

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ  $\gamma, \gamma'$ -ДИПИРИДИЛА  
И МОНОЯДЕРНЫХ БЕНЗОАТОВ  $M(OOCPh)_2[O(H)Me]_4$  ( $M = Ni, Co$ )

© 2019 г. Р. Р. Датчук<sup>1</sup>, А. А. Гринева<sup>1</sup>, М. А. Уварова<sup>1</sup>,  
И. А. Якушев<sup>1</sup>, Я. В. Зубавичус<sup>2,3</sup>, С. Е. Нефедов<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр Курчатовский институт,  
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

<sup>3</sup>Институт катализа СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*E-mail: snef@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 29.03.2019 г.

После доработки 10.04.2019 г.

Принята к публикации 15.05.2019 г.

Установлено, что медленная диффузия раствора аддукта  $\gamma, \gamma'$ -дипиридила в метаноле в метанольный раствор аддукта  $M[(OOCPh)_2[O(H)Me]_4$  (1) при соотношении реагентов 1 : 1 при комнатной температуре приводит к образованию 1D-координационных полимеров  $\{dipyM(OOCPh)_2[O(H)Me]_2\}_n$  ( $M = Ni$  (2), зеленый;  $Co$  (3), оранжевый) и  $\{(dipy)_2Co_2(\mu-OOCPh)_2(\eta^2-OOCPh)_2 \cdot MeOH\}_n$  (4, розовый). Оранжевый полимер 3 получен в качестве единственного продукта при разбавлении в 3 раза исходных реагентов и проведении диффузии при температуре 5°C. Полученные полимеры 2–4 исследованы методами химического и рентгеноструктурного анализа, а также ИК-спектроскопии.

**Ключевые слова:** синтез, бензоаты никеля, кобальта, N-донор, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.1134/S0044457X19100039

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы переходных металлов, содержащие лабильные молекулы координированного растворителя и/или анионы сильных кислот, широко используются как строительные блоки для синтеза новых би-, полиядерных соединений и кластеров, а также для получения координационных полимеров (КП) различной размерности [1–11]. Исследование химического поведения ранее неизвестных карбоксилатов [12] моноядерных аддуктов 3d-металлов  $M(OOCR)_2[O(H)Me]_4$  ( $R = Ph$ ,  $(C_5H_4)Mn(CO)_3$ ;  $M = Zn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}$ ) с анионами бензойной и цимантренкарбоновой кислот показало, что такие соединения могут терять в ходе реакций с донорными молекулами координированный спирт с образованием комплексов, состав и строение которых определяются природой переходного металла [13–16]. В частности, было показано, что растворение аддуктов цимантренов  $M[(OOC(C_5H_4)Mn(CO)_3)_2[O(H)Me]_4$  в полярных координирующих растворителях, таких как ацетонитрил или ТГФ, приводит к образованию трехядерных комплексов состава  $M_3[\mu-(OOC(C_5H_4)Mn(CO)_3)_4[\mu-\eta^2-(OOC(C_5H_4)Mn(CO)_3)_2L_4$  ( $L = NCSMe, THF$ ) [13–15]. В отличие от цимантренов, бензоаты [16] практически не растворяют-

ся в традиционных органических растворителях, образуя с небольшим выходом монокристаллы КП, в которых биядерные трехмостиковые фрагменты связаны через дополнительную координацию аксиально расположенного концевой бензоат-аниона. Так, при растворении аддукта цинка в ацетонитриле образуется 1D-КП  $\{Zn(\mu-OOCPh)_3Zn(\mu-OOCPh)\}_n$  [17], а при растворении аддукта кобальта в хлороформе –  $\{[Co_2(\mu, \eta^2-OOCPh)(\mu-OOCPh)_2(O(H)Me)_2](\mu-OOCPh)(HCCl_3)\}_n$  [18]. Взаимодействие в одинаковых условиях (соотношение и концентрация реагентов, природа растворителя, температура) аддуктов  $M[(OOC(C_5H_4)Mn(CO)_3)_2[O(H)Me]_4$  ( $M = Ni(II), Co(II), Mn(II)$ ) с бидентатным феноantroлином – сильным четырехэлектронным донором – приводит к образованию комплексов  $Phen_nM[(OOC(C_5H_4)Mn(CO)_3)_2]$  ( $Co(II), Mn(II), n = 2$ ;  $M = Ni(II), n = 3$ ), состав и строение которых определяются природой переходного металла-комплексобразователя [19]. В то же время при взаимодействии метанольных аддуктов цимантренов  $Zn(II), Co(II), Ni(II)$  с  $\gamma, \gamma'$ -дипиридилем, в котором донорные центры направлены в противоположные стороны, образуются 1D-полимеры различной геометрии [20]. В отличие от ци-

мантрената цинка, бензоат цинка в аналогичной реакции при различных концентрациях реагентов образует 1D-КП  $\{Zn(\mu\text{-dipy})(\eta^2\text{-OOCPh})(\text{OOCPh})\}_n$  (соотношение 1 : 1) и  $\{Zn[(\mu\text{-OMe})(\mu\text{-OOCPh})Zn(\text{OOCPh})_2](\mu\text{-dipy})_2\}_n$  (соотношении 2 : 1, сильное разбавление), при формировании последнего происходит неожиданное депротонирование метанола с образованием алкоколятных мостиков [17].

В продолжение проводимых исследований реакционной способности аддуктов бензоатов 3d-металлов с метанолом в настоящей работе на основании данных РСА рассмотрены особенности строения 1D-КП, полученных при взаимодействии моноядерных бензоатов никеля и кобальта с  $\gamma,\gamma'$ -дипиридилем.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и выделению комплексов проводили в атмосфере чистого аргона с использованием абсолютных растворителей.

ИК-спектры кристаллических образцов регистрировали в интервале 4000–550  $\text{cm}^{-1}$  методом НПВО на ИК-Фурье-спектрометре NEXUS фирмы NICOLET с использованием приставки MIRacle фирмы PIKETechnologies с алмазным кристаллом.

РСА кристаллов **2**, **3** выполнен по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II, оборудованном CCD-детектором ( $\lambda\text{Mo}$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Данные рентгеновской дифракции для комплекса **4** получены на рентгеновском пучке станции “Белок” Курчатовского центра синхротронного излучения в НИЦ “Курчатовский институт” ( $\lambda = 0.80246 \text{ \AA}$ , детектор Rayonix SX165,  $\phi$ -сканирование). Для кристаллов **4** первичное индексирование, уточнение параметров элементарной ячейки, интегрирование отражений проведены с использованием программы iMOSFLM (программный пакет CCP4 [21]), учет поглощения – с помощью программы Scala [22].

Уточнение структур выполнено с помощью комплекса программ SHELXTL PLUS (PC-версия) [23–26].

Кристаллографические данные и детали уточнения структур приведены в табл. 1, основные геометрические параметры изученных комплексов – в табл. 2–4. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1903641–1903643).

Рентгеноструктурные исследования полимеров **2**, **3** выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### Синтез комплексов

**{dipyNi(OOCPh)<sub>2</sub>[O(H)Me]<sub>2</sub>}\_n** (**1**). Раствор 0.1 г (0.23 ммоль) комплекса Ni(OOCPh)<sub>2</sub>[O(H)Me]<sub>4</sub> в 5 мл метанола аккуратно покрывали раствором 0.036 г (0.23 ммоль)  $\gamma,\gamma'$ -дипиридила в 5 мл метанола и оставляли при комнатной температуре на 7 сут. Образовавшиеся зеленые монокристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали гексаном и сушили в токе аргона. Выход 71% (0.09 г).

	C	H	N
Найдено, %:	60.04;	5.11;	5.49.
Для C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Ni			
вычислено, %:	59.92;	5.03;	5.37.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3384 сл., 3271 сл., 3060 сл., 1596 ср., 1534 с., 1490 сл., 1445 сл., 1410 с., 1389 с., 1318 сл., 1218 сл., 1174 сл., 1068 сл., 1024 сл., 936 сл., 858 сл., 813 сл., 715 с., 675 с., 635 ср.

**{dipyCo(OOCPh)<sub>2</sub>[O(H)Me]<sub>2</sub>}\_n** (**3**). Раствор 0.1 г (0.23 ммоль) комплекса Co(OOCPh)<sub>2</sub>[O(H)Me]<sub>4</sub> в 15 мл метанола аккуратно покрывали раствором 0.036 г (0.36 ммоль)  $\gamma,\gamma'$ -дипиридила в 15 мл метанола и выдерживали в холодильнике при температуре 5°C в течение 10 сут. Образовавшиеся крупные оранжевые монокристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали гексаном и сушили в токе аргона. Выход 86% (0.1 г).

	C	H	N
Найдено, %:	59.72;	4.94;	5.31.
Для C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Co			
вычислено, %:	59.89;	5.03;	5.37.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3056 сл., 2452 сл., 1972 сл., 1622 ср., 1605 с., 1569 ср., 1545 с., 1500 ср., 1491 ср., 1431 ср., 1413 с., 1403 с., 1335 сл., 1291 сл., 1240 сл., 1221 ср., 1180 сл., 1151 сл., 1079 ср., 1023 с., 856 ср., 812 с., 747 сл., 721 с., 680 с., 671 с., 698 с., 630 с.

**{(dipy)<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>( $\mu$ -OOCPh)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -OOCPh)<sub>2</sub> · MeOH}\_n** (**4**). Раствор 0.1 г (0.23 ммоль) комплекса Co(OOCPh)<sub>2</sub>[O(H)Me]<sub>4</sub> в 5 мл метанола аккуратно покрывали раствором 0.036 мг (0.23 ммоль)  $\gamma,\gamma'$ -дипиридила в 5 мл метанола и оставляли при комнатной температуре на 7 сут. Образовавшиеся при этом мелкие золотисто-фиолетовые и несколько крупных оранжевых монокристаллов отделяли от маточного раствора декантацией, промывали гексаном и сушили в токе аргона. Оранжевые монокристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали гексаном и сушили в токе аргона. Оранжевые монокристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали гексаном и сушили в токе аргона.

**Таблица 1.** Кристаллографические параметры и детали уточнения структур комплексов 2–4

Параметр	2	3	4
Номер CCDC	1903643	1903642	1903641
Брутто-формула	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> NiO <sub>6</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> CoO <sub>6</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> CoO <sub>5</sub>
М. м.	521.20	521.42	489.37
T, К	150(2)	150(2)	100(2)
Цвет	Зеленый	Оранжевый	Розовый
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P4(3)2(1)2</i>	<i>P4(3)2(1)2</i>	<i>P</i>
<i>a</i> , Å	15.042(3)	15.1705(18)	9.5416(19)
<i>b</i> , Å	15.042(3)	15.1705(18)	10.958(2)
<i>c</i> , Å	26.859(5)	26.966(3)	11.824(2)
α, град	90	90	75.733(18)
β, град	90	90	89.71(2)
γ, град	90	90	66.95(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	6078(2)	6206.0(16)	1096.7(4)
<i>Z</i>	8	8	2
<i>d</i> <sub>расч.</sub> , мг/м <sup>3</sup>	1.139	1.116	1.482
μ, мм <sup>-1</sup>	0.674	0.588	1.154
<i>F</i> (000)	2176	2168	506
Размеры кристалла, мм	0.18 × 0.16 × 0.14	0.24 × 0.22 × 0.20	0.20 × 0.05 × 0.01
θ-область сканирования, град	2.03–25.99	2.84–27.99	2.36–28.99
Интервалы индексов отражений	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 20, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –29 ≤ <i>l</i> ≤ 35	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Число отражений	5335	7480	10405
Число независимых отражений	2624 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1577]	4610 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0822]	3997 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0922]
<i>GOOF</i>	0.997	0.946	1.052
<i>R</i> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0732, <i>wR</i> 2 = 0.1452	<i>R</i> 1 = 0.0591, <i>wR</i> 2 = 0.1414	<i>R</i> 1 = 0.0778, <i>wR</i> 2 = 0.1845
<i>R</i> (по всем рефлексам)	<i>R</i> 1 = 0.1776, <i>wR</i> 2 = 0.1886	<i>R</i> 1 = 0.1067, <i>wR</i> 2 = 0.1699	<i>R</i> 1 = 0.0942, <i>wR</i> 2 = 0.1954
max/min пики электронной плотности, e Å <sup>-3</sup>	0.401 и –0.381	0.558 и –0.298	0.958 и –1.072

жевые монокристаллы комплекса **3** отделяли от монокристаллов **4** механически. Выход **4** 91% (0.1 г).

	C	H	N
Найдено, %:	60.72;	4.34;	5.87.
Для C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Co			
вычислено, %:	61.36;	4.53;	5.72.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3048 сл., 2163 сл., 1710 сл., 1605 с., 1570 ср., 1547 с., 1500 сл., 1491 сл., 1431 ср., 1417 с., 1404 с., 1291 сл., 1240 сл., 1222 ср., 1070 сл., 1024 сл., 1007 сл., 921 сл., 856 ср., 813 с., 747 сл., 721 с., 699 ср., 681 ср., 671 ср., 631 ср.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что медленная диффузия раствора аддукта γ,γ'-дипиридила в метаноле в метанольный раствор M[(OOCPh)<sub>2</sub>[O(H)Me]<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (**1**) при соотношении реагентов 1 : 1 при комнатной температуре приводит к образованию 1D-КП {dipyM(OOCPh)<sub>2</sub>[O(H)Me]<sub>2</sub>}<sub>n</sub> (M = Ni (**2**), зеленый, выход 71%; Co (**3**), оранжевый, выход <0.01%) и {(dipy)<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(μ-OOCPh)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-OOCPh)<sub>2</sub> · MeOH}<sub>n</sub> (**4**, розовый, выход 91%). Оранжевый комплекс **3** получен в качестве единственного продукта при разбавлении в 3 раза исходных реагентов и проведении диффузии при температуре 5°C.

**Таблица 2.** Основные длины связей и величины валентных углов в комплексе **2**

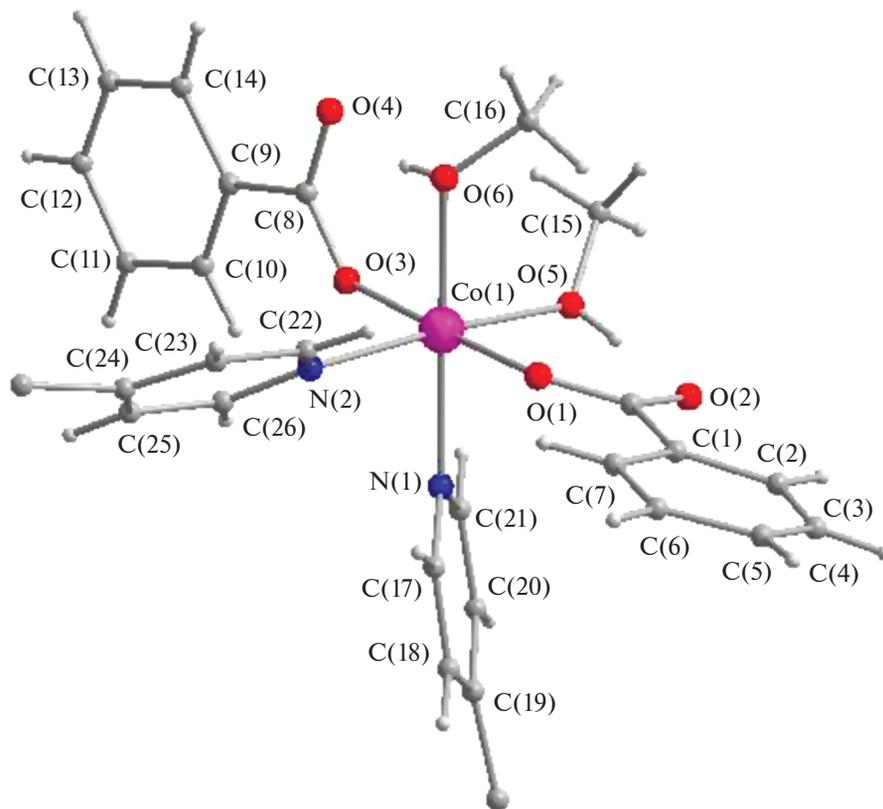
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Ni(1)–O(1)	2.015(8)	Ni(1)–O(3)	2.037(7)
Ni(1)–N(1)	2.069(8)	Ni(1)–O(5)	2.067(7)
Ni(1)–N(2)	2.086(8)	Ni(1)–O(6)	2.080(7)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)Ni(1)O(3)	179.1(3)	O(1)Ni(1)N(1)	90.6(3)
O(3)Ni(1)N(1)	90.1(3)	O(1)Ni(1)O(5)	88.6(3)
O(3)Ni(1)O(5)	90.8(3)	N(1)Ni(1)O(5)	87.5(3)
O(1)Ni(1)N(2)	91.3(3)	O(3)Ni(1)N(2)	89.4(3)
N(1)Ni(1)N(2)	89.4(3)	O(5)Ni(1)N(2)	176.9(3)
O(1)Ni(1)O(6)	91.6(3)	O(3)Ni(1)O(6)	87.8(3)
N(1)Ni(1)O(6)	177.5(3)	O(5)Ni(1)O(6)	93.8(3)

**Таблица 3.** Основные длины связей и величины валентных углов в комплексе **3**

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Co(1)–O(3)	2.047(4)	Co(1)–O(1)	2.065(4)
Co(1)–O(5)	2.117(4)	Co(1)–O(6)	2.125(5)
Co(1)–N(1)	2.132(5)	Co(1)–N(2)	2.134(5)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(3)Co(1)O(1)	178.39(18)	O(3)Co(1)O(5)	89.68(19)
O(1)Co(1)O(5)	90.53(18)	O(3)Co(1)O(6)	90.9(2)
O(1)Co(1)O(6)	87.5(2)	O(5)Co(1)O(6)	94.82(19)
O(3)Co(1)N(1)	92.88(18)	O(1)Co(1)N(1)	88.72(17)
O(5)Co(1)N(1)	87.31(17)	O(6)Co(1)N(1)	175.7(2)
O(3)Co(1)N(2)	89.85(18)	O(1)Co(1)N(2)	90.07(17)
O(5)Co(1)N(2)	175.13(17)	O(6)Co(1)N(2)	90.03(19)

По данным РСА, в изоструктурных 1D-КП **2** и **3** (рис. 1–3, табл. 1–3) каждый атом металла имеет искаженное октаэдрическое окружение из четырех атомов кислорода, два из которых принадлежат координированным молекулам метанола (Ni–O 2.067(7), 2.080(7) Å, Co–O 2.114(5), 2.115(5) Å), а два – двум бензоат-анионам (Ni–O

2.015(8), 2.037(7) Å, Co–O 2.040(4)–2.068(4) Å), и двух атомов азота противоположных дипиридилов, формирующих полимер (Ni–N 2.0769(8), 2.086(8) Å, Co–N 2.133(3)–2.135(3) Å). Необходимо отметить, что в полимерах **2** и **3** олигомеры “закручены” по спирали, в отличие от 1D-КП с карбоксилатами никеля и кобальта на основе ци-

**Рис. 1.** Независимая часть изоструктурных полимеров **2** и **3** (на примере 1D-КП **3**).

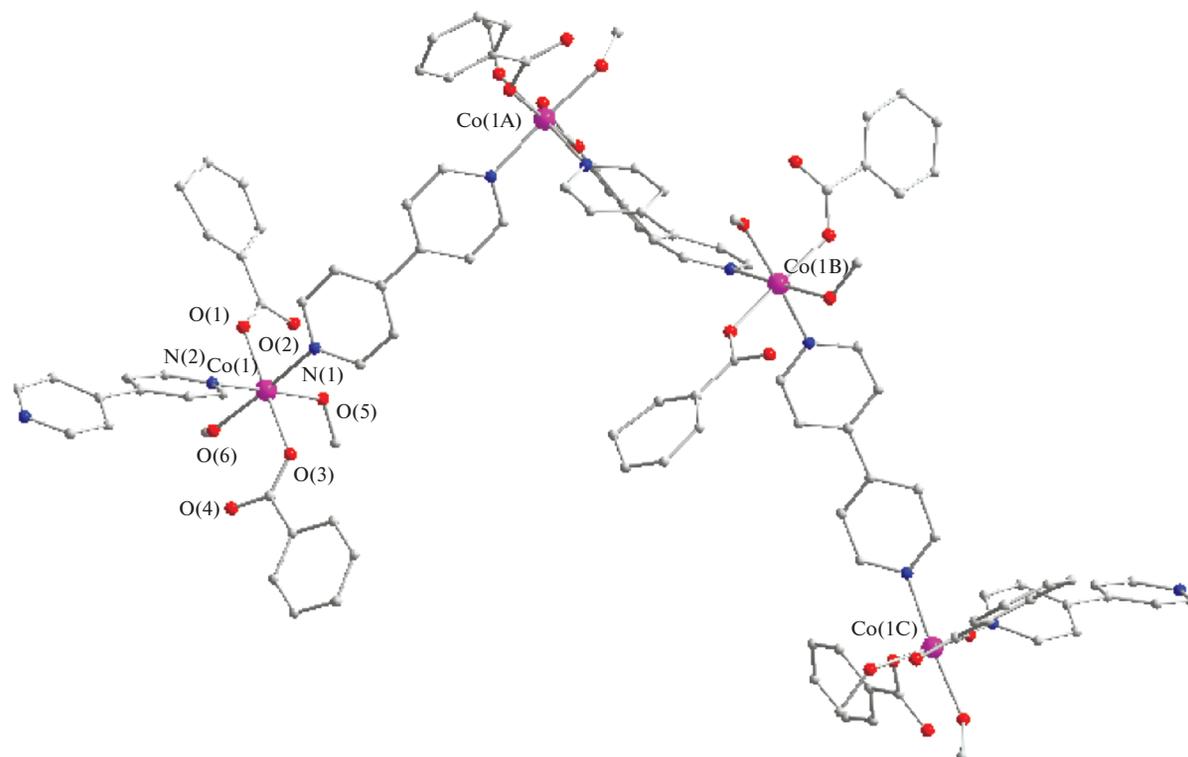


Рис. 2. Строение 1D-КП 2 и 3.

мантренкарбоновой кислоты, в которых атомы металлов располагаются на одной линии, где находятся также атомы азота и два сшивающих шестичленные гетероциклы атома углерода. При этом в координированном дипиридиле угол разворота между гетероциклами равен 16.4° и 20.7° в **2** и **3** соответственно, в некоординированном дипиридиле – 37.2°.

В КП **2** и **3** молекула дипиридила, связывающая атомы металлов в полимер, является изогнутой и соединяющие гетероциклы атомы углерода отклоняются от линии металл–металл на расстояние 0.639 и 0.732 Å, а кольца развернуты друг относительно друга на 23.2° и 22.8° соответственно (рис. 3).

В спирали (рис. 4) треугольники M(1)M(1A)M(1B) (длины сторон M...M 11.028, 11.129, 17.907 Å в **2** и 11.263, 11.140, 18.461 Å в **3**) расположены параллельно с шагом 26.85 и 21.25 Å и соединены в цепь атомом M(1D) (расстояния 11.129, 11.265 Å от атома M(1B) и 11.028, 11.142 Å от атома M(1E), угол M(1B)M(1D)M(1E) 111.2° и 111.0° в **2** и **3** соответственно).

Помимо оранжевого продукта, полимера **3**, в реакции образуются золотисто-фиолетовые монокристаллы комплекса  $\{(\text{dipy})_2\text{Co}_2(\mu\text{-OOCPh})_2(\eta^2\text{-OOCPh})_2 \cdot \text{MeOH}\}_n$  (**4**, табл. 1, 4, рис. 5). В линейном 1D-КП, по данным РСА, биядерные фраг-

менты  $\text{Co}_2(\mu\text{-OOCPh})_2(\eta^2\text{-OOCPh})_2$  (Co...Co 4.1513(6) Å, Co–O 2.005(3), 2.047(3) Å ( $\mu\text{-OOCPh}$ ); 2.155(4), 2.221(3) Å ( $\eta^2$ ); Co–N 2.142(4), 2.144(4) Å) соединены молекулами *dipy*, причем два дипиридила, “сшивающие” такие димеры в полимер,

Таблица 4. Основные длины связей и величины валентных углов в комплексе **4**

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Co(1)–O(3)	2.005(3)	Co(1)–O(4)	2.047(3)
Co(1)–N(2)	2.142(4)	Co(1)–N(1)	2.144(4)
Co(1)–O(1)	2.155(4)	Co(1)–O(2)	2.221(3)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(3)Co(1)O(4)	115.70(14)	O(3)Co(1)N(2)	88.98(14)
O(4)Co(1)N(2)	89.36(14)	O(3)Co(1)N(1)	91.17(14)
O(4)Co(1)N(1)	91.41(14)	N(2)Co(1)N(1)	179.06(15)
O(3)Co(1)O(1)	94.05(13)	O(3)Co(1)O(1)	94.05(13)
O(4)Co(1)O(1)	150.22(13)	N(2)Co(1)O(1)	92.75(15)
N(1)Co(1)O(1)	86.31(15)	O(3)Co(1)O(2)	154.29(14)
O(4)Co(1)O(2)	90.01(13)	N(2)Co(1)O(2)	91.67(14)
N(1)Co(1)O(2)	87.79(14)	N(1)Co(1)O(2)	87.79(14)
O(1)Co(1)O(2)	60.24(12)		

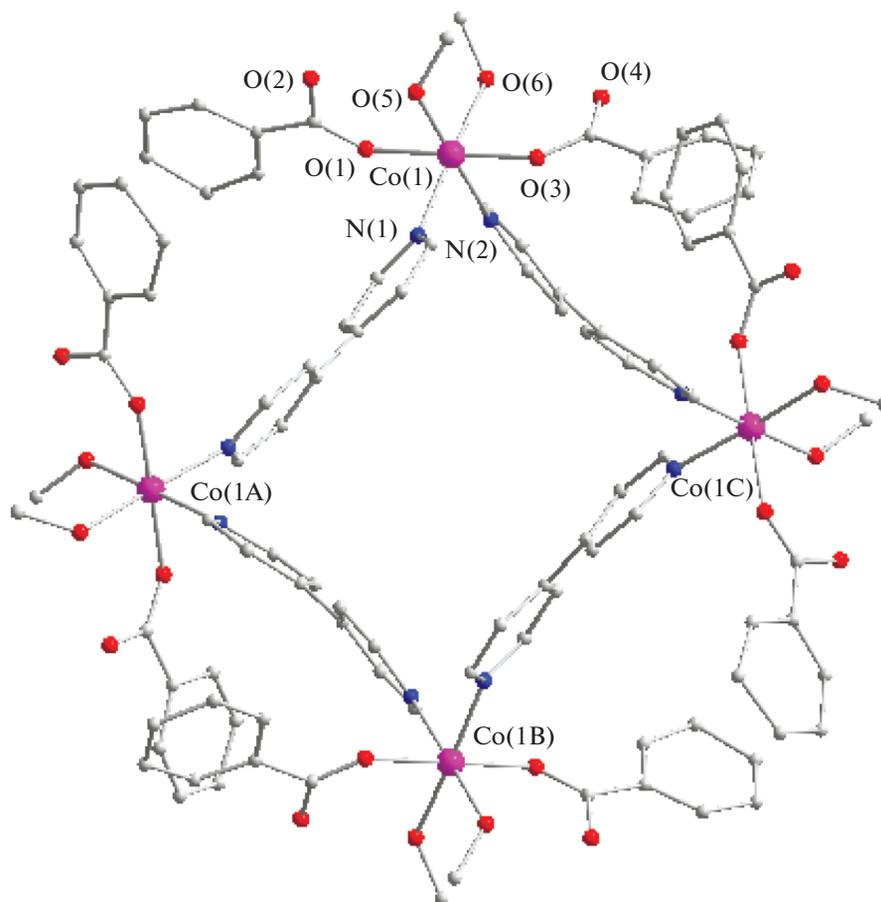


Рис. 3. Строение 1D-КП 2 и 3 в направлении пустот.

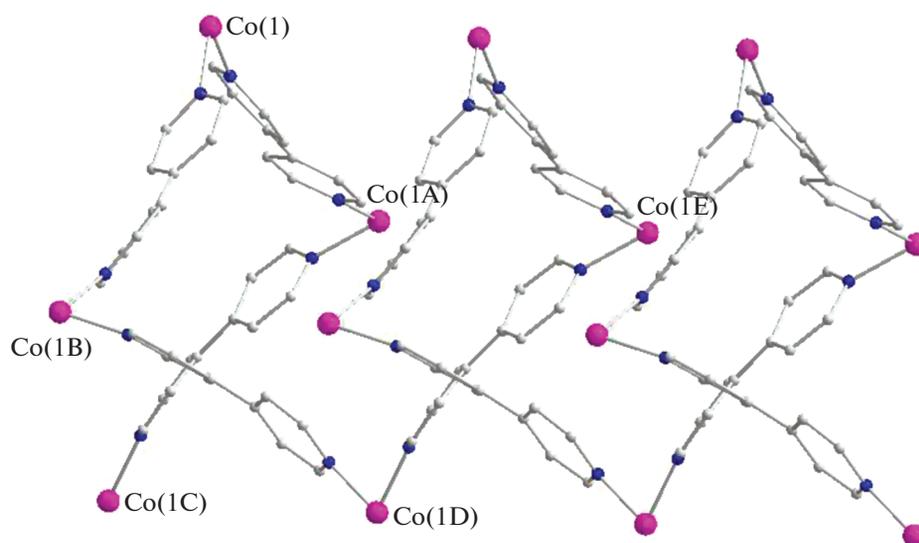


Рис. 4. Спираль 1D-КП 2 и 3 (для ясности показаны только атомы металлов и молекулы дипиридила).

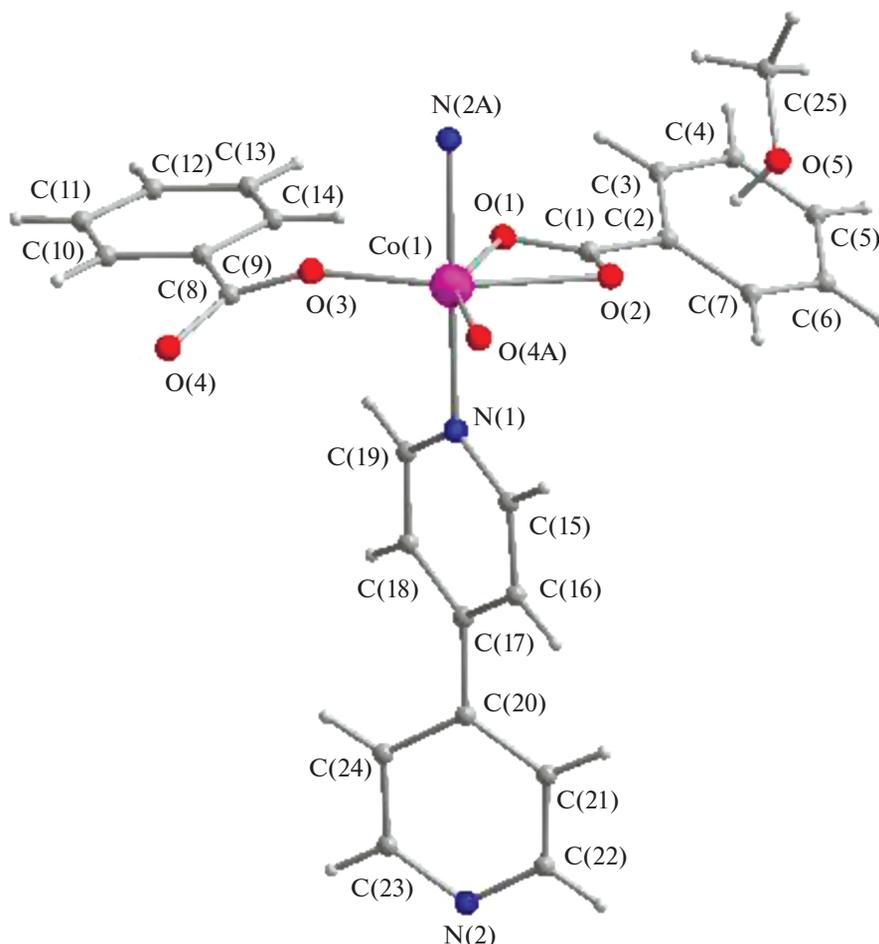


Рис. 5. Независимая часть полимера 4.

располагаются в практически параллельных плоскостях, но оказываются искаженными (угол разворота колец  $33.4^\circ$ ) (рис. 6–8). В кристаллах полимера присутствует сольватная молекула метанола, образующая водородную связь с атомом кислорода O(2) (O(2)...O(5) 2.88 Å), что приводит к незначительному удлинению связи Co–O(2), но существенному изменению геометрии по сравнению с охарактеризованным ранее аналогичным 1D-КП, не содержащим сольватных молекул, в котором соответствующие длины связей равны: Co...Co 4.057(4) Å, Co–O 2.006(3), 2.014(3) Å ( $\mu$ -OOCPh); 2.170(3), 2.191(3) Å ( $\eta^2$ ); Co–N 2.158(3), 2.163(3) Å, а дипиридилный лиганд оказывается практически плоским (угол  $NC_5/NC_5$  равен  $7^\circ$ ) [27]. Такой полимер образуется при медленном испарении и диффузии раствора дипиридила в раствор нитрата кобальта и аммонийной соли бензойной кислоты в воде. Необходимо отметить, что аналогичная реакция нитрата никеля приводит к 1D-КП [dipyNi(OOCPh)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> который, так же как и **2**, имеет геометрию спирали и кристаллизуется в кристаллографической группе

$P4_32_12$ . В той же группе кристаллизуются и комплексы аналогичного строения – 1D-КП **2**, но они содержат в пустотах сольватные молекулы хлороформа и нитробензола [28]. Причем геометрия самой спирали лишь в деталях меняется в зависимости от природы молекулы-гостя [28].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что аддукты бензоатов 3d-металлов с метанолом, так же как и многоядерные аддукты цимантренов, частично или полностью теряют координированные молекулы спирта с образованием 1D-КП, состав и строение которых определяются как природой используемого металла, так и природой заместителя в карбоксилат-анионе. Кроме того, остающиеся в **2** и **3** координированные молекулы метилового спирта и  $\eta^2$ -координация карбоксилата в **4** позволяют предположить возможность модификации полученных комплексов в реакциях с разнообразными O- и N-донорными молекулами.

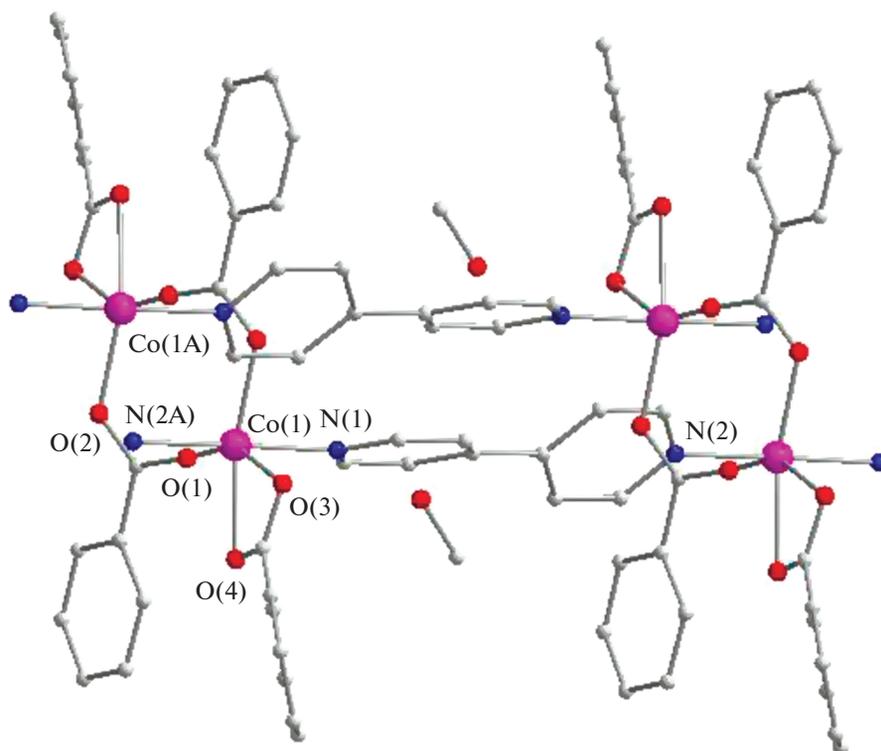
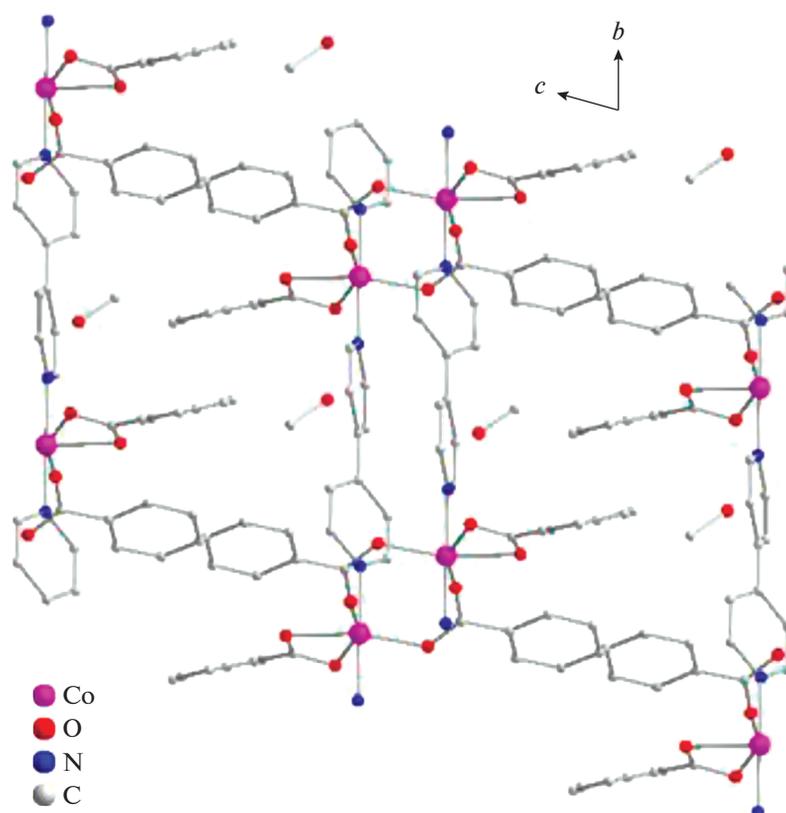


Рис. 6. Строение 1D-КП 4.

Рис. 7. Расположение молекул в кристалле вдоль кристаллографического направления  $a$  в 1D-КП 4.

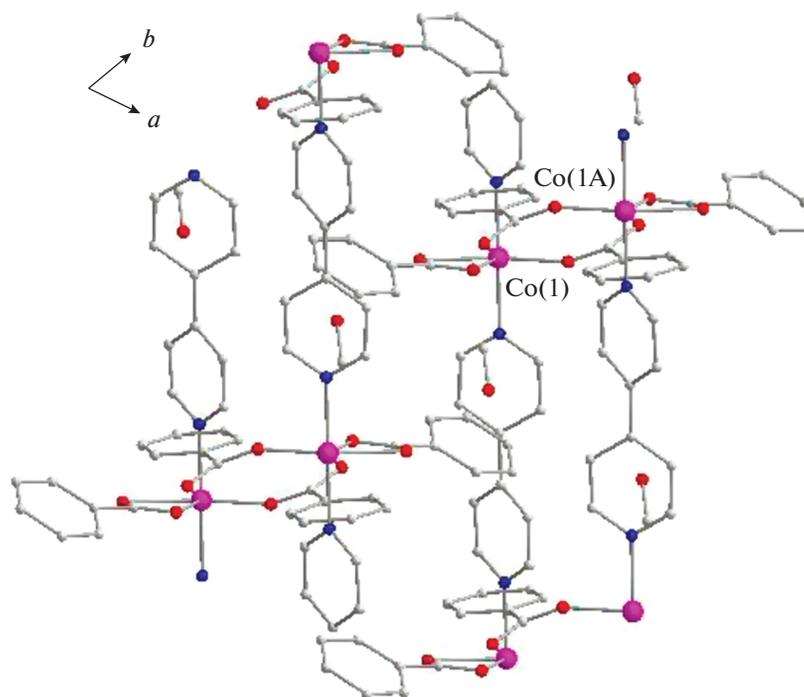


Рис. 8. Расположение молекул в кристалле вдоль кристаллографического направления  $c$  в 1D-КП 4.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 18-33-01161 (мол\_a)) и в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A. et al. // *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 1999. P. 493.
2. Mehrotra R.C., Bohra R. // *Metal carboxylates*. London: Acad. Press, 1983. P. 396.
3. Cotton F.A., Lin C., Murillo C.A. // *Acc. Chem. Res.* 2001. V. 34. № 10. P. 759. <https://doi.org/10.1021/ar010062+>
4. Mikuriya M., Yoshioka D., Handa M. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. № 17–18. P. 2194. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.01.011>
5. Еременко И.Л., Новоторцев В.М., Сидоров А.А. и др. // *Рос. хим. журн.* 2004. Т. 48. № 1. С. 49.
6. Cook T.R., Zheng Y.-R., Stang P.J. // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 734. <https://doi.org/10.1021/cr3002824>
7. Stock N., Biswas S. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 933. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>
8. Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M. et al. // *Science*. 2013. V. 341. P. 97. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
9. Stavila V., Talin A.A., Allendorf M.D. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 5994. <https://doi.org/10.1039/C4CS00096J>
10. Uvarova M., Sinelshchikova A., Golubnichaya M. et al. // *Crystal Growth Design*. 2014. V. 14. № 11. P. 5976. <https://doi.org/10.1021/cg501157e>
11. Mitrofanov A.Yu., Rousseli Y., Guillard R. et al. // *New J. Chem.* 2016. V. 40. P. 5896. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03572D>
12. CCDC CSD ver.5.39 (updates Aug. 2018).
13. Ageshina A.A., Uvarova M.A., Nefedov S.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 1085. [Агешина А.А., Уварова М.А., Неведов С.Е. // *Журн. неорган. химии*. 2015. Т. 60. № 9. С. 1192. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15090020> <https://doi.org/10.1134/S0036023615090028>
14. Ageshina A.A., Uvarova M.A., Nefedov S.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 1218. [Агешина А.А., Уварова М.А., Неведов С.Е. // *Журн. неорган. химии*. 2015. Т. 60. № 10. С. 1334. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15100025> <https://doi.org/10.1134/S0036023615100022>
15. Uvarova M.A., Ageshina A.A., Nefedov S.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 1210. [Уварова М.А., Агешина А.А., Неведов С.Е. // *Журн. неорган. химии*. 2015. Т. 60. № 10. С. 1326. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15100190> <https://doi.org/10.1134/S0036023615100198>
16. Datchuk R.R., Grineva A.A., Uvarova M.A., Nefedov S.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 10. P. 1315. [Датчук Р.Р., Гринева А.А., Уварова М.А., Неведов С.Е. // *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. № 10. С. 1324. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17100063> <https://doi.org/10.1134/S0036023617100059>

17. Grineva A.A., Grechova O.D., Datchuk R.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64 № 8. С. 850. <https://doi.org/10.1134/S0044457X1908004X>
18. Grineva A.A., Uvarova M.A., Datchuk R.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 610. [Гринева А.А., Уварова М.А., Датчук Р.Р. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 5. С. 579. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18050082> <https://doi.org/10.1134/S0036023618050091>
19. Grineva A.A., Datchuk R.R., Uvarova M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 468. [Гринева А.А., Датчук Р.Р., Уварова М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 438. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18040086> <https://doi.org/10.1134/S0036023618040095>
20. Uvarova M.A., Grineva A.A., Datchuk R.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 618. [Уварова М.А., Гринева А.А., Датчук Р.Р. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 5. С. 587. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18050094> <https://doi.org/10.1134/S0036023618050108>
21. Battye T.G.G., Kontogiannis L., Johnson O. et al. // Acta Crystallogr. D. 2011. V. 67. P. 271. <https://doi.org/10.1107/S0907444910048675>
22. Evans P.R. // Acta Crystallogr. D. 2006. V. 62. P. 72. <https://doi.org/10.1107/S0907444905036693>
23. SMART (control) and SAINT (integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 1997.
24. SAINT: Area-Detector Integration Software. Bruker: Madison, 603 Wisconsin, USA, 2012.
25. Sheldrick G.M. SADABS. Program for scaling and Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, 1997.
26. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
27. Song Y.J., Kwak H., Lee Y.M. et al. // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 1241. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.02.014>
28. Biradha K., Seward C., Zaworotko M.J. // Angew. Chem., Int. Ed. 1999. V. 38. P. 492. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990215\)38:4<492::AID-ANIE492>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990215)38:4<492::AID-ANIE492>3.0.CO;2-%23)