

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.7

НЕОЖИДАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ АЛКОГОЛЯТНОГО МОСТИКА
В КООРДИНАЦИОННОМ ПОЛИМЕРЕ АДДУКТА $Zn(OOCPh)_2[O(H)Me]_4$
И БИДЕНТАТНОГО γ,γ' -ДИПИРИДИЛА

© 2019 г. А. А. Гринева¹, О. Д. Грехова¹, Р. Р. Датчук¹, М. А. Уварова¹, С. Е. Нефедов^{1, *}

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

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

Поступила в редакцию 24.09.2018 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Установлено, что перекристаллизация $Zn(OOCPh)_2[O(H)Me]_4$ (**1**) (диффузия хлороформа в раствор в метаноле, растворение порошка в кипящем MeCN, выдерживание метанольного раствора при комнатной температуре) сопровождается образованием монокристаллов полимера $\{Zn(\mu-OOCPh)_3Zn(\mu-OOCPh)\}_n$. Диффузия раствора γ,γ' -дипиридила в MeOH в раствор **1** (соотношение 1 : 1) в метаноле приводит к образованию полимера $\{Zn(\mu-dipy)(\eta^2-OOCPh)(OOCPh)\}_n$, а аналогичная реакция, но при соотношении 2 : 1 и сильном разбавлении – к депротонированию метанола с образованием $\{Zn[(\mu-OMe)(\mu-OOCPh)Zn(OOCPh)]_2(\mu-dipy)_2\}_n$. Полученные соединения охарактеризованы данными химического анализа, ИК-спектрами, а также методом РСА.

Ключевые слова: синтез, бензоат цинка, N-донор, депротонирование спирта, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.1134/S0044457X1908004X

ВВЕДЕНИЕ

Органические молекулы, имеющие несколько донорных центров и/или функциональных групп, используются в современной координационной химии для получения сложных гомо- и гетерометаллических комплексов, и кластеров, а также при построении полимерных металлосодержащих молекул с регулируемыми размерами пор, способных, как и природные цеолиты, сорбировать малые молекулы и газы и/или выступать в качестве их детекторов. В последние годы такие координационные полимеры (**КП**) активно синтезируются и изучаются из-за необычных физико-химических свойств (магнитных, каталитических, электронно-оптических и т.д.) [1–9].

Одним из популярных синтетических подходов к получению КП и увеличению их размерности является формирование полимеров в результате реакций сильных N-донорных молекул, например 4,4'-дипиридила и его производных, с электронодефицитными моно- или полиядерными комплексами [1–9].

Ранее обнаружено, что реакции классического γ,γ' -дипиридила с моноядерными аддуктами цинка(II), кобальта(II) и никеля(II) – $M[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2[O(H)Me]_4$, содержащи-

ми лабильные молекулы метанола [10–12], приводят к образованию 1D-КП, причем их строение определяется природой переходного металла [13].

В настоящей работе на основании данных РСА сообщается о формировании 1D-КП, полученных реакцией метанольного аддукта бензоата цинка [14] с γ,γ' -дипиридилем, а также обсуждается строение необычного полимера, содержащего алкоголятные мостики, образующиеся в результате депротонирования координированного метанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

ИК-спектры кристаллических образцов регистрировали в интервале 4000–550 cm^{-1} методом нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-Фурье-спектрометре NEXUS фирмы Nicolet с использованием приставки MIRacle фирмы PIKE Technologies с алмазным кристаллом.

Рентгеноструктурные исследования выполнены по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II, оборудо-

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

Параметр	2	3	4
Номер CCDC	1886163	1886160	1886161
Брутто-формула	$C_{28}H_{20}O_8Zn_2$	$C_{24}H_{18}N_2O_4Zn$	$C_{50}H_{42}N_4O_{10}Zn_3$
<i>M</i>	615.18	463.77	1054.99
<i>T</i> , К	150(2)	150(2)	150(2)
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P2(1)/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P</i>
<i>a</i> , Å	10.7937(16)	27.340(2)	9.6333(8)
<i>b</i> , Å	12.6801(18)	22.671(2)	11.3552(10)
<i>c</i> , Å	18.887(3)	7.5757(6)	11.3810(10)
α , град	90	90	98.005(2)
β , град	100.329(3)	104.004(2)	105.106(2)
γ , град	90	90	110.4660(10)
<i>V</i> , Å ³	2543.0(6)	4555.9(7)	1088.92(16)
<i>Z</i>	4	8	1
<i>d</i> _{расч.} , мг/м ³	1.607	1.352	1.609
μ , мм ⁻¹	1.937	1.109	1.707
<i>F</i> (000)	1248	1904	540
Размеры кристалла, мм	0.26 × 0.24 × 0.22	0.18 × 0.16 × 0.14	0.24 × 0.22 × 0.20
θ -область сканирования, град	2.50–30	2.84–25.000	2.38–29.99
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 10,$ $-15 \leq k \leq 17,$ $-12 \leq l \leq 26$	$-32 \leq h \leq 32,$ $-26 \leq k \leq 26,$ $-9 \leq l \leq 9$	$-13 \leq h \leq 11,$ $-15 \leq k \leq 15,$ $-15 \leq l \leq 15$
Число отражений	9562	18112	8461
Число независимых отражений	6827 [<i>R</i> _{int} = 0.0222]	3926 [<i>R</i> _{int} = 0.0677]	5837 [<i>R</i> _{int} = 0.0314]
<i>GOOF</i>	1.011	1.014	1.011
<i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0406, <i>wR</i> 2 = 0.0907	<i>R</i> 1 = 0.0949, <i>wR</i> 2 = 0.2326	<i>R</i> 1 = 0.0509, <i>wR</i> 2 = 0.1003
<i>R</i> (по всем рефлексам)	<i>R</i> 1 = 0.0693, <i>wR</i> 2 = 0.1045	<i>R</i> 1 = 0.1404, <i>wR</i> 2 = 0.2706	<i>R</i> 1 = 0.0852, <i>wR</i> 2 = 0.1150
max/min пики электронной плотности, e Å ⁻³	0.984 и -0.977	1.657 и -1.402	0.664...-0.547

ванном CCD-детектором (λ Mo, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Расчеты структур проводили с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (PC-версия), уточнение структур – с помощью программы SHELXTL-97 [15–17].

Кристаллографические данные и детали уточнения 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 № 1886160-1886163).

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

Синтез комплексов
 $\{Zn(\mu-OOCPh)_3Zn(\mu-OOCPh)\}_n$ (2)

а) Раствором 0.1 г (0.24 ммоль) комплекса $Zn(OOCPh)_2[O(H)Me]_4$ в 10 мл метанола аккуратно покрывали хлороформ (5 мл) и оставляли при комнатной температуре на 10 сут. Образовавшиеся в ходе диффузии бесцветные монокристаллы отделяли от маточного раствора декантацией,

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

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Zn(1)–O(3)	1.931(2)	Zn(1)–O(7)	1.932(2)
Zn(1)–O(5)	1.933(2)	Zn(1)–O(1)	1.949(2)
Zn(2)–O(2)	1.936(2)	Zn(2)–O(4)	1.9380(19)
Zn(2)–O(8)	1.939(2)	Zn(2)–O(6)	1.956(2)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(3)Zn(1)O(7)	106.27(9)	O(3)Zn(1)O(5)	116.24(9)
O(7)Zn(1)O(5)	98.80(9)	O(3)Zn(1)O(1)	103.34(9)
O(7)Zn(1)O(1)	109.70(9)	O(5)Zn(1)O(1)	121.56(9)
O(2)Zn(2)O(4)	113.95(9)	O(2)Zn(2)O(8)	108.89(9)
O(4)Zn(2)O(8)	111.60(9)	O(2)Zn(2)O(6)	109.80(10)
O(4)Zn(2)O(6)	112.98(10)	O(8)Zn(2)O(6)	98.52(8)
C(1)O(1)Zn(1)	137.8(2)	C(1)O(2)Zn(2)	126.60(19)
C(8)O(3)Zn(1)	122.85(17)	C(8)O(4)Zn(2)	141.4(2)
C(15)O(5)Zn(1)	132.0(2)	C(15)O(6)Zn(2)	131.41(18)
C(22)O(7)Zn(1)	139.57(19)	C(22)#1O(8)Zn(2)	117.32(18)

Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: #1 $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$.

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

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Zn(1)–O(4A)	1.938(16)	Zn(1)–O(1)	1.952(6)
Zn(1)–N(1)	2.046(6)	Zn(1)–N(2)	2.081(6)
Zn(1)–O(4)	2.420(17)	Zn(1)–O(3)	2.482(10)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(4A)Zn(1)O(1)	131.0(5)	O(4A)Zn(1)N(1)	120.3(5)
O(1)Zn(1)N(1)	97.4(2)	O(4A)Zn(1)N(2)	94.9(5)
O(1)Zn(1)N(2)	107.2(3)	N(1)Zn(1)N(2)	102.2(2)
O(4A)Zn(1)O(4)	38.0(6)	O(1)Zn(1)O(4)	154.1(5)
N(1)Zn(1)O(4)	82.8(5)	N(2)Zn(1)O(4)	98.0(5)
O(4A)Zn(1)O(3)	56.6(5)	O(1)Zn(1)O(3)	98.7(3)
N(1)Zn(1)O(3)	88.1(3)	N(2)Zn(1)O(3)	150.4(3)
O(4)Zn(1)O(3)	55.3(5)	C(19)N(1)C(15)	115.5(6)
C(19)N(1)Zn(1)	120.2(5)	C(15)N(1)Zn(1)	124.4(5)
C(24)N(2)Zn(1)	121.0(5)	C(20)N(2)Zn(1)	120.1(6)
C(1)O(1)Zn(1)	117.2(5)	C(8)O(3)Zn(1)	86.3(13)
C(8A)O(3)Zn(1)	80.4(8)		

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

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Zn(1)–O(5)#1	2.055(2)	Zn(1)–O(5)	2.055(2)
Zn(1)–N(1)	2.146(3)	Zn(1)–N(1)#1	2.146(3)
Zn(1)–O(1)#1	2.193(2)	Zn(1)–O(1)	2.193(2)
Zn(2)–O(5)	1.914(2)	Zn(2)–O(3)	1.969(2)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(5)#1Zn(1)O(5)	180.00(10)	O(5)#1Zn(1)N(1)	91.64(10)
O(5)Zn(1)N(1)	88.36(10)	O(5)#1Zn(1)N(1)#1	88.36(10)
O(5)Zn(1)N(1)#1	91.64(10)	N(1)Zn(1)N(1)#1	180.0
O(5)#1Zn(1)O(1)#1	89.71(9)	O(5)Zn(1)O(1)#1	90.29(9)
N(1)Zn(1)O(1)#1	90.86(9)	N(1)#1Zn(1)O(1)#1	89.14(9)
O(5)#1Zn(1)O(1)	90.29(9)	O(5)Zn(1)O(1)	89.71(9)
N(1)Zn(1)O(1)	89.14(9)	N(1)#1Zn(1)O(1)	90.86(9)
O(1)#1Zn(1)O(1)	180.0	O(5)Zn(2)O(3)	123.38(10)
O(5)Zn(2)O(2)	103.94(10)	O(3)Zn(2)O(2)	107.31(10)
O(5)Zn(2)N(2)	114.87(10)	O(3)Zn(2)N(2)	107.80(10)
O(2)Zn(2)N(2)	95.38(10)	C(1)O(1)Zn(1)	134.2(2)
C(1)#1O(2)Zn(2)	117.5(2)	C(8)O(3)Zn(2)	107.6(2)
C(25)O(5)Zn(2)	116.2(2)	C(25)O(5)Zn(1)	128.9(2)
Zn(2)O(5)Zn(1)	114.56(11)	C(15)N(1)C(19)	116.4(3)
C(15)N(1)Zn(1)	120.8(2)	C(19)N(1)Zn(1)	122.7(2)
C(20)N(2)Zn(2)	119.5(2)	C(24)N(2)Zn(2)	123.4(2)

Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: #1 $-x, -y + 1, -z$.

промывали гексаном и сушили в токе аргона. Выход 92% (0.06 г).

	C	H
Найдено, %:	54.54;	3.33.

Для $C_{28}H_{20}O_8Zn_2$

вычислено, %:	54.66;	3.28.
---------------	--------	-------

б) Монокристаллы аддукта $Zn(OOCPh)_2[O(H)Me]_4$ (0.1 г, 0.24 ммоль) растирали в ступке и выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение 1 ч. Порошок кипятили 3 ч в 7 мл ацетонитрила при перемешивании. Раствор отделяли от нерастворившегося осадка (0.03 г) и выдерживали в холодильнике при 5°C в течение 12 ч. Получен-

ные бесцветные крупные монокристаллы отделяли декантацией, промывали последовательно холодным ацетонитрилом (10 мл), бензолом (10 мл), гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Выход 58% (0.041 г).

	C	H
Найдено, %:	54.48;	3.24.

Для $C_{28}H_{20}O_8Zn_2$

вычислено, %:	54.66;	3.28.
---------------	--------	-------

в) Монокристаллы аддукта $Zn(OOCPh)_2[O(H)Me]_4$ растворяли в 10 мл кипящего метанола и оставляли в колбе при комнатной температуре на 3 мес. Полученные при этом крупные призматические

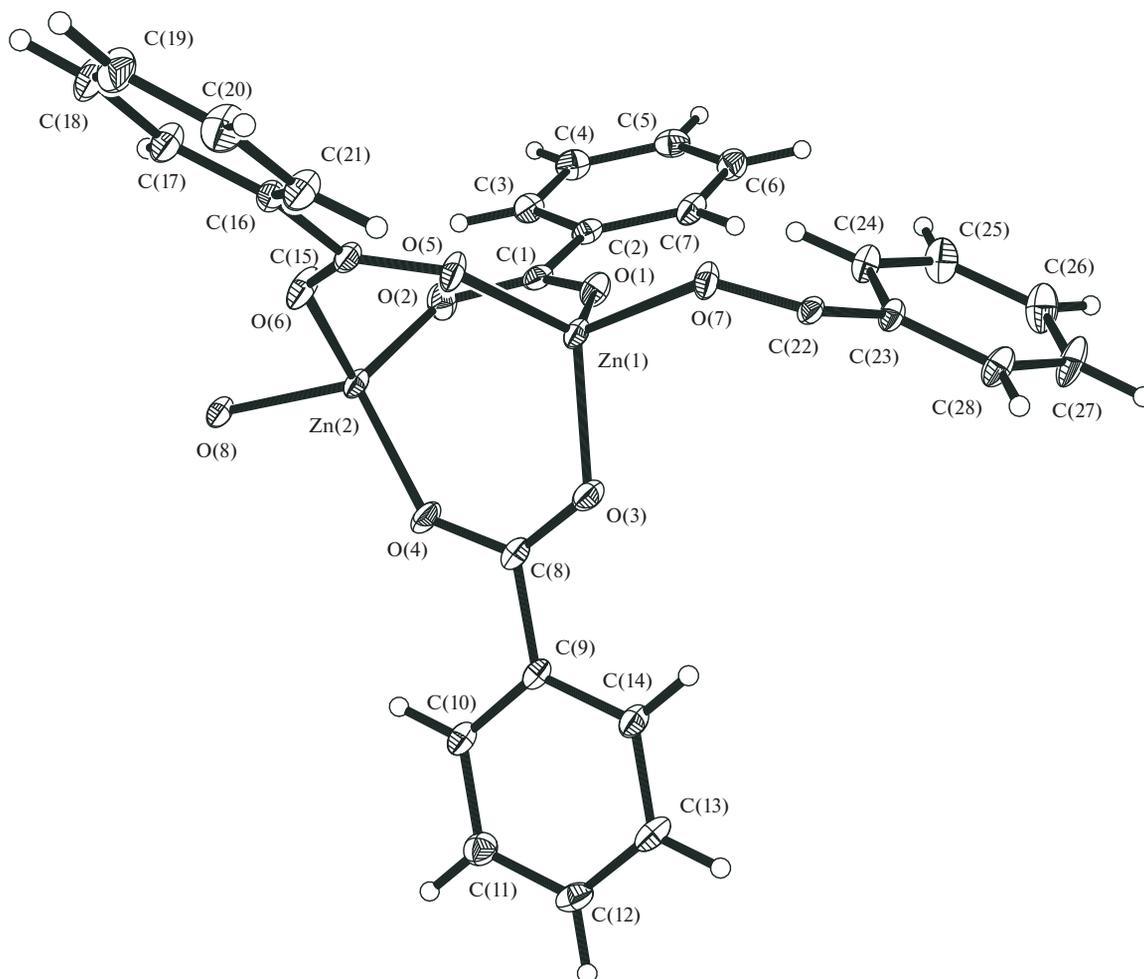


Рис. 1. Независимая часть полимера 2.

кристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали бензолом (10 мл), гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона.

	С	Н
Найдено, %:	54.64;	3.37.
Для $C_{28}H_{20}O_8Zn_2$		
вычислено, %:	54.66;	3.28

ИК-спектр **2** (ν , cm^{-1}): 1632 ср, 1592 ср, 1575 ср, 1554 сл, 1538 ср, 1552 с, 1494 ср, 1411 с, 1311 сл, 1175 сл, 1070 сл, 1026 сл, 938 сл, 865 сл, 841 сл, 821 сл, 818 сл, 713 с, 675 с, 611 сл.



Раствор 0.1 г (0.24 ммоль) комплекса $Zn(OOCPh)_2[O(H)Me]_4$ в 5 мл метанола аккуратно покрывали раствором 0.036 г (0.24 ммоль) γ, γ' -дипиридила в 3 мл метанола и оставляли при

комнатной температуре на 2 сут. Образовавшиеся белые монокристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали гексаном и сушили в токе аргона. Выход 88% (0.1 г).

	С	Н	Н
Найдено, %:	61.86;	4.05;	5.93.
Для $C_{24}H_{18}N_2O_4Zn$			
вычислено, %:	62.15;	3.91;	6.04.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3062 сл, 2864 сл, 2797 сл, 1598 с, 1555 с, 1489 ср, 1447 сл, 1397 с, 1361 с, 1217 ср, 1172 сл, 1158 сл, 1130 сл, 1068 с, 1046 ср, 1022 ср, 840 ср, 810 ср, 802 с, 714 с, 680 с, 639 ср, 630 ср.



Раствор 0.1 г (0.24 ммоль) комплекса $Zn(OOCPh)_2[O(H)Me]_4$ в 10 мл метанола аккуратно покрывали раствором 0.018 г (0.12 ммоль) γ, γ' -

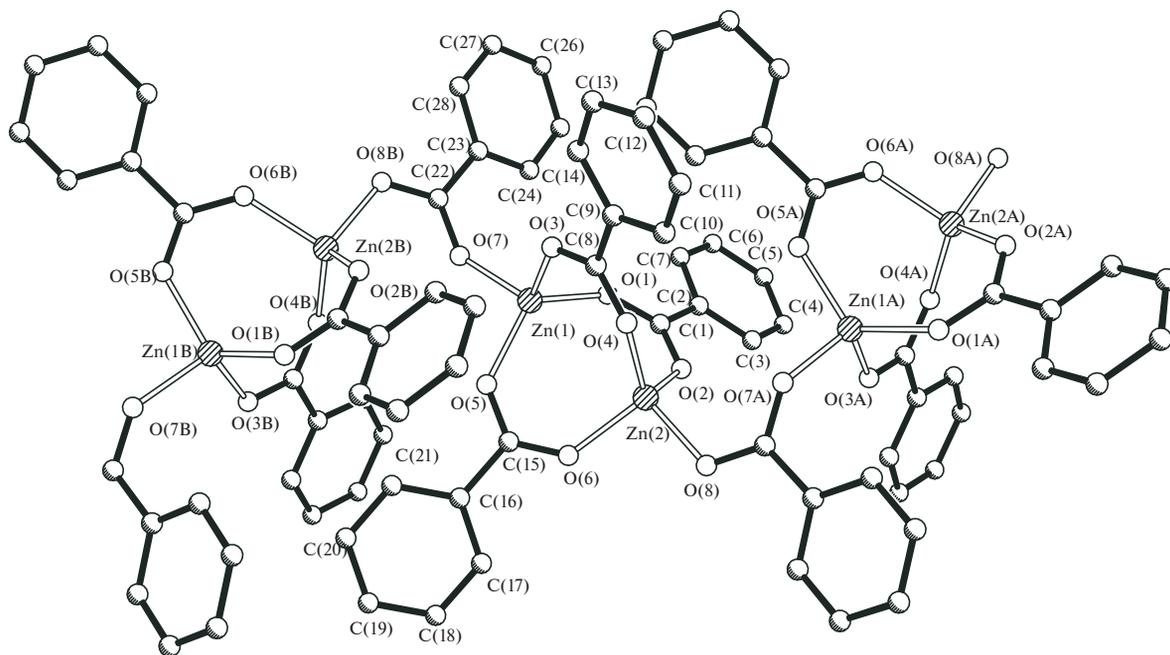


Рис. 2. Строение полимера 2.

дипиридила в 15 мл метанола и оставляли при комнатной температуре. Образовавшиеся через 10 сут бесцветные монокристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали последовательно бензолом (10 мл), гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Выход 37% (0.023 г).

	C	H	N
Найдено, %:	57.21;	4.11;	5.23.
Для $C_{50}H_{42}N_4O_{10}Zn_3$			
вычислено, %:	56.9;	4.01;	5.31.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2860 сл, 2800 сл, 1601 с, 1558 с, 1479 ср, 1390 с, 1358 с, 1210 ср, 1160 сл, 1128 сл, 1061 с, 1044 ср, 1018 ср, 838 ср, 808 ср, 800 с, 711 с, 678 с, 635 ср, 627 ср.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что медленная диффузия раствора аддукта $Zn[(OOCPh)_2]_2[O(H)Me]_4$ (**1**) в метаноле в хлороформ приводит с практически количественным выходом к образованию необычного бесцветного полимера $[Zn(\mu-OOCPh)_3Zn(\mu-OOCPh)]_n$ (**2**). По данным РСА комплекса **2** (табл. 1, 2, рис. 1, 2), в биядерном фрагменте $Zn_2(\mu-OOCPh)_3$ атомы металла расположены на несвязывающем расстоянии $Zn...Zn$ 3.2492(6) Å и соединены тремя мостиковыми бензоат-анионами

($Zn-O$ 1.931(2)–1.956(3) Å). Каждый атом цинка димера Zn_2 связан с атомом кислорода, принадлежащим еще одному аниону, “сшивающему” димеры в 1D-полимер ($Zn-O$ 1.932(2)–1.939(2) Å), а близлежащий атом металла соседнего димера находится на расстоянии 4.2708(7) Å.

Угол между линиями металл–металл димеров в полимере **2**, имеющем геометрию “зигзаг”, составляет 92.3°. Таким образом, каждый атом металла имеет искаженное тетраэдрическое окружение из четырех атомов кислорода. КП **2** не растворяется в хлорсодержащих органических растворителях и в ТГФ, но ограниченно растворяется, как и исходный комплекс **1**, при кипячении в ацетонитриле и может быть перекристаллизован из этого раствора. Полученный продукт заметно отличается от исследованного ранее изоструктурного аддукта кобальта(II), который растворяется в хлороформе, давая с небольшим выходом полимер $\{[Co_2(\mu,\eta^2-OOCPh)(\mu-OOCPh)_2(O(H)Me)_2](\mu-OOCPh)(HCCl_3)]\}_n$, в котором остаются координированные молекулы метанола и розовое соединение, представляющее собой, по-видимому, полимер $[Co(OOCPh)_2]_n$, растворяющийся лишь в кипящем метаноле [18]. Возможно, при переходе соединения **1** в **2** в результате удаления двух координированных молекул метанола образуется аналогичный полимер, однако зафиксировать его пока не удалось. Отме-

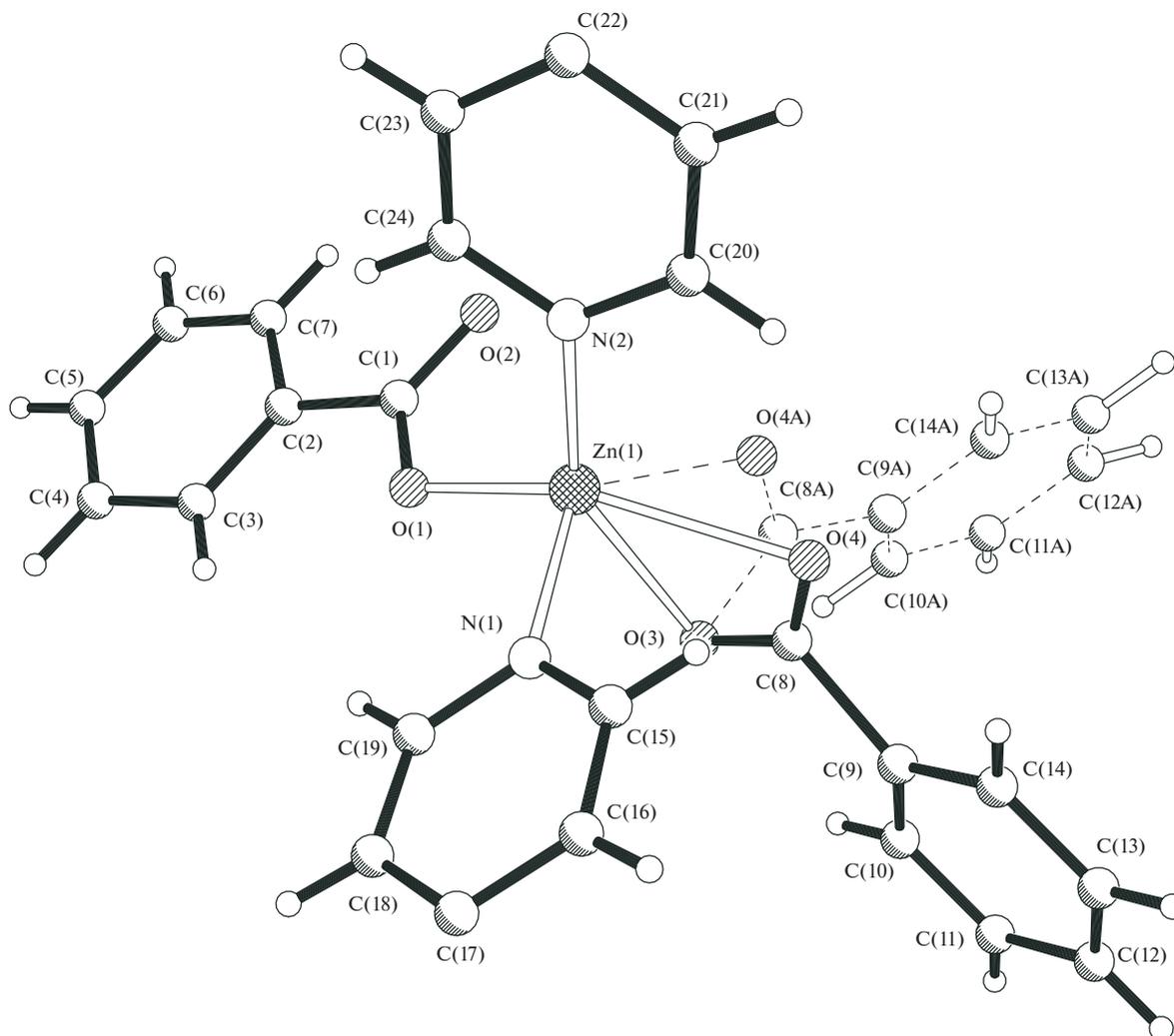


Рис. 3. Независимая часть полимера 3. η^2 -Связанные бензоат-анионы, разупорядоченные с кратностью 0.5, показаны пунктиром и сплошными линиями.

тим, что полимер **2** также растворяется в кипящем метаноле с образованием **1**. Кроме того, длительное выдерживание разбавленного раствора **1** в MeOH при комнатной температуре также приводит к формированию монокристаллов **2**.

В отличие от **1**, аддукт цимантрена цинка $Zn[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2[O(H)Me]_4$, имеющий близкое строение, растворяется в ацетонитриле и ТГФ, образуя трехъядерные комплексы $Zn_3[\mu-(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_4[\mu-\eta^2-(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2L_4$ ($L = NMe, THF$), содержащие координированные молекулы донорных растворителей [10].

При диффузии раствора γ - γ' -дипиридила в метаноле в раствор **1** в MeOH и соотношении реагентов 1 : 1 также образуется полимер $\{Zn(\mu-dipy)(\eta^2-OOCPh)(OOCPh)\}_n$ (**3**, 88%), в котором,

по данным РСА (табл. 1, 3, рис. 3, 4), моноядерные фрагменты $Zn(\eta^2-OOCPh)(OOCPh)$ ($Zn-O(1)$ 1.952(6) Å, $Zn-O(3)$ 2.482(10) Å, $Zn-O(4)$ 2.420(17) Å, $Zn-O(4A)$ 1.938(16) Å) сшиваются двумя атомами азота мостикового дипиридила ($Zn-N(1)$ 2.046(4) Å, $Zn-N(2)$ 2.081(6) Å). В результате атом металла имеет искаженное тетрагонально-пирамидальное окружение, а сам полимер представляет собой “зигзаг” с углом между фрагментами $Zn(dipy)$ соседних звеньев 73.5° и расстояниями между атомами металла $Zn(1)\dots Zn(1B)$ 17.962 Å, $Zn(1)\dots Zn(1A)$ 11.200 Å (рис. 4).

Аналогичная межфазная реакция, но уже при соотношении реагентов 2 : 1, высоком разбавлении и, соответственно, более медленном образовании монокристаллов дает необычный полимер —

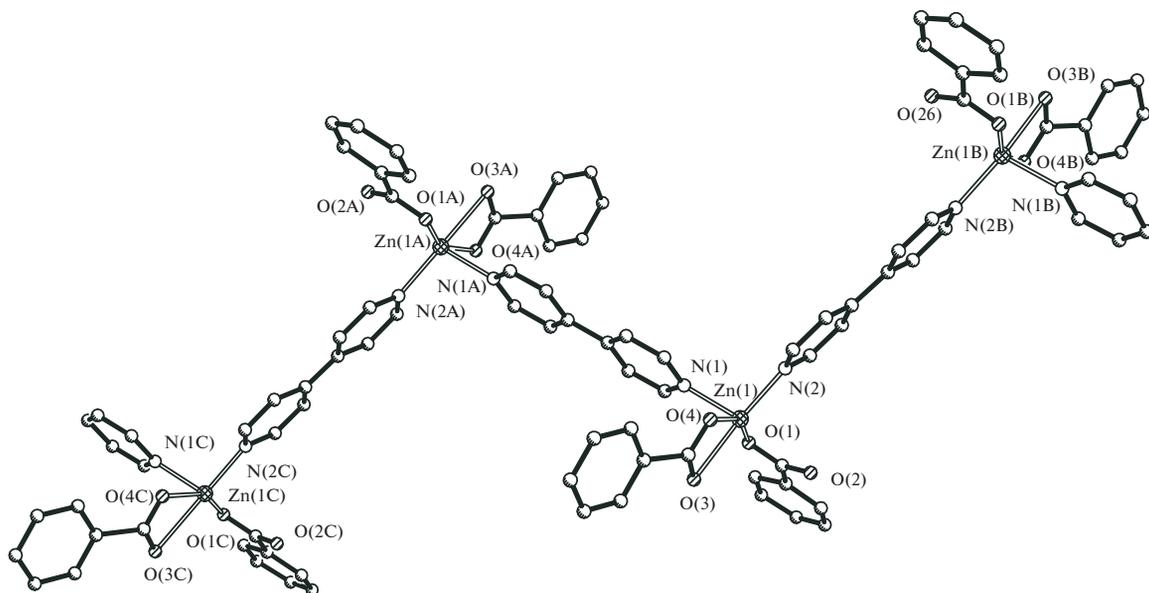


Рис. 4. Строение полимера 3. Один из разупорядоченных бензоат-анинов не показан.

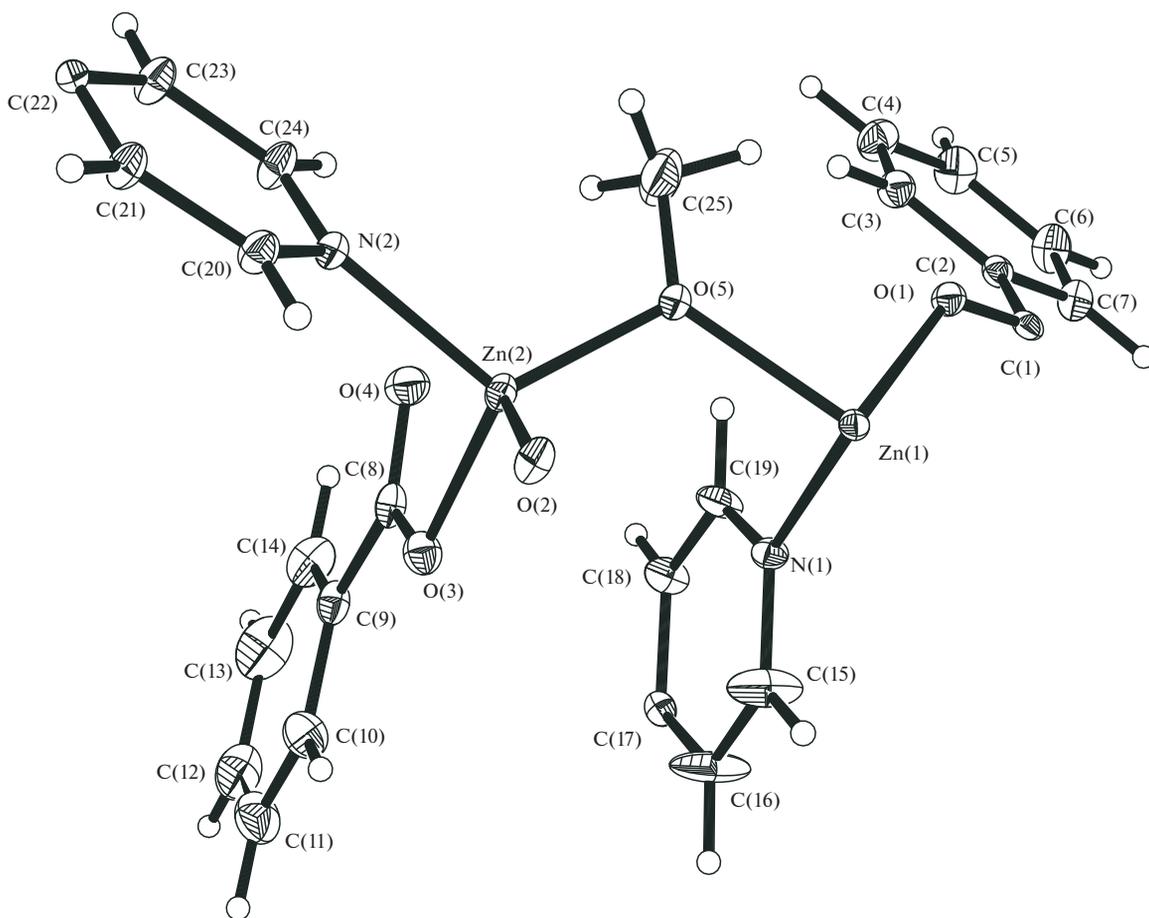


Рис. 5. Независимая часть полимера 4.

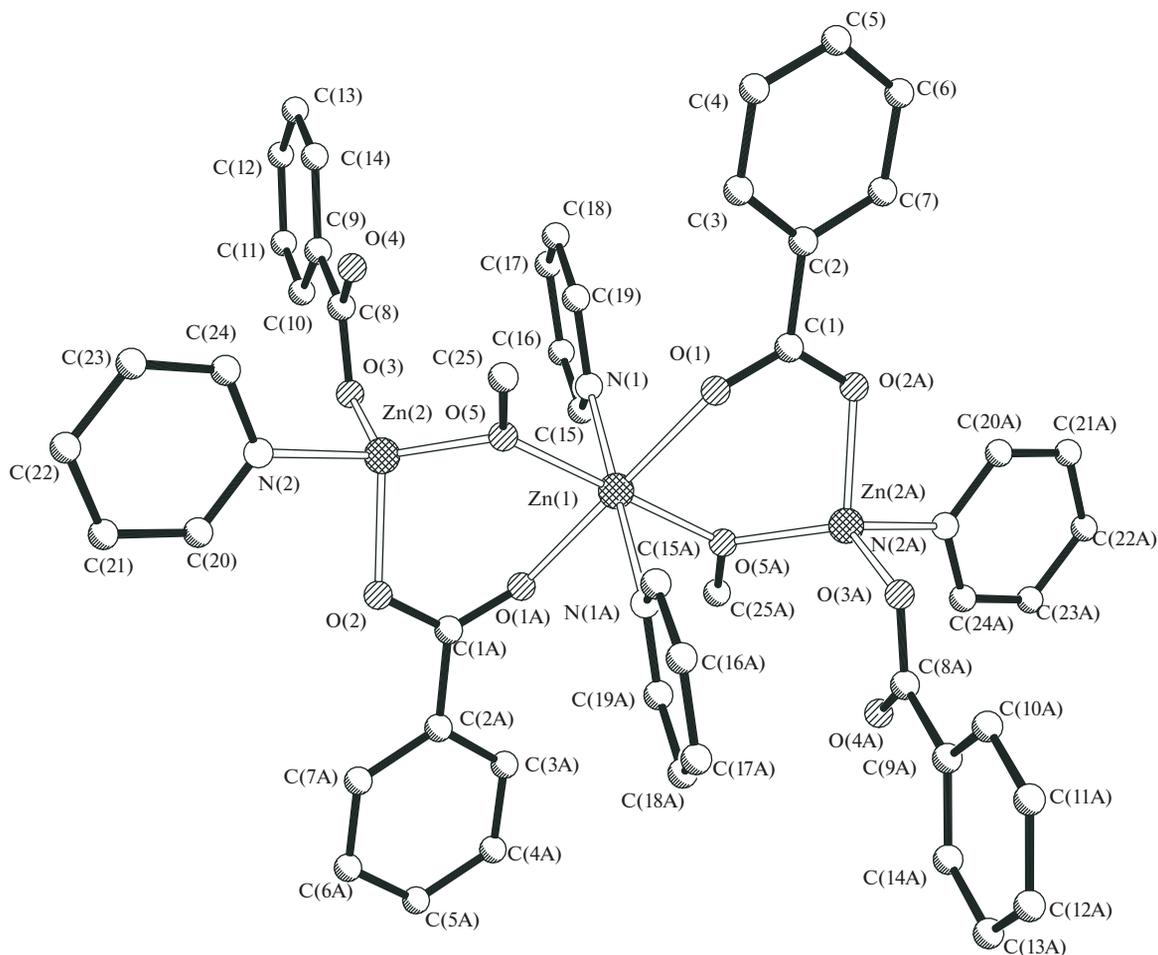


Рис. 6. Трехъядерный фрагмент полимера 4.

$\{Zn[(\mu\text{-OMe})(\mu\text{-OOCPh})Zn(\text{OOCPh})]_2(\mu\text{-dipy})_2\}_n$ (**4**, 37%). В 2D-полимере **4**, по данным PCA (табл. 1, 4, рис. 5), центральный фрагмент представляет собой трехъядерный комплекс, в котором три атома цинка ($Zn\dots Zn$ 3.3405(5) Å, угол Zn_2/Zn_2 180°) соединены попарно двумя атомами кислорода, принадлежащими неожиданно образовавшимся алкоголятным мостикам ($Zn\text{-O}$ 1.914(2), 2.055(2) Å), и двумя мостиковыми бензоат-анионами ($Zn\text{-O}$ 1.969(2)–2.193(2) Å) (рис. 6). Центральный атом цинка имеет искаженное октаэдрическое окружение, дополненное, помимо атомов кислорода, двумя атомами азота двух разных дипиридиллов, сшивающих такие фрагменты в полимер в одном направлении ($Zn(1)\text{-N}(1)$ 2.146(2) Å). Периферийные атомы цинка имеют искаженное тетрагональное окружение, дополненное атомом кислорода конечного аниона OOCPh и атомом азота дипиридила, сшивающего полимер в другом

направлении ($Zn\text{-N}$ 2.066(2) Å) (рис. 7). В итоге образуется практически плоский 2D-КП с отклонением атомов металла $Zn(2)$ от плоскости атомов $Zn(1)$ в четырехугольнике ± 0.57 Å и расстояниями между ними 11.219–11.381 Å.

2D-полимеры связаны в кристаллической ячейке за счет $\pi\text{-}\pi$ -стекинг взаимодействия фенольных заместителей карбоксилат-анионов одного полимера и делокализованной электронной плотности мостиковых дипиридиллов другого полимера (3.65–3.8 Å), причем расстояние между одноименными атомами металла соседних слоев составляет 8.127–9.633 Å (рис. 8).

Образование алкоголятных мостиков при формировании КП **4** связано с депротонированием метанола. Можно предположить, что акцепторами протонов являются дипиридил и/или бензоат-анион, причем последний после координации сильного донора депротонирует координирован-

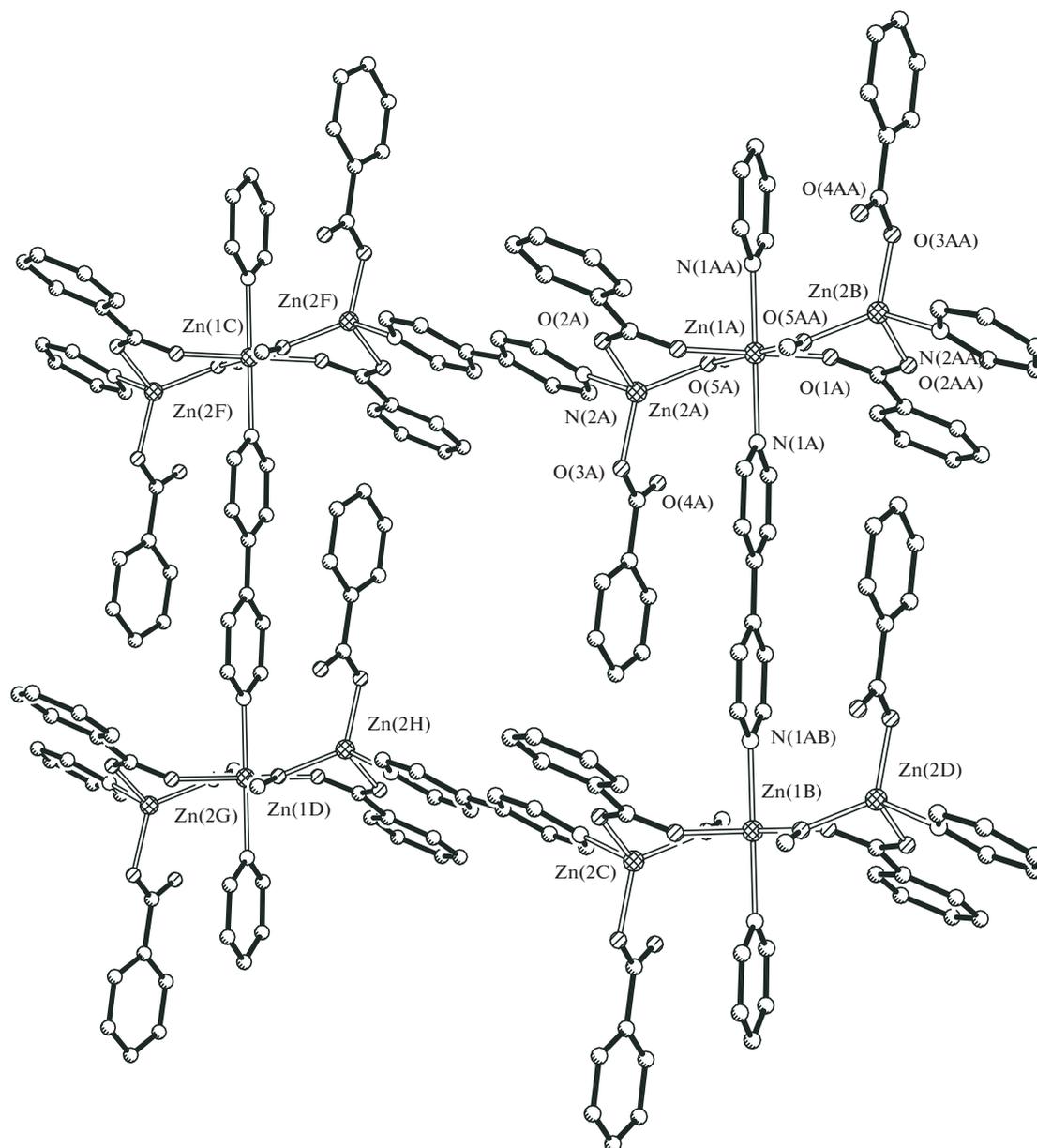


Рис. 7. Расположение молекул в слое 2D-КП 4.

ную молекулу спирта с образованием кислоты, что, возможно, подтверждается заметным увеличением расстояний Zn–O η^2 -связанного аниона OOCPh, наблюдаемым в полимере 3. В то же время длительная перекристаллизация аддукта 1 и полимера 2 из метанола не приводит к образованию алколятных мостиков.

При этом ранее не обнаружено образование MeO-аниона в присутствии сильного акцептора фенантролина в реакциях аддуктов цимантренатов цинка, никеля и кобальта, а также при формировании полимеров с γ,γ -дипиридилем [10, 13, 19]. Од-

нако высказанное предположение, вне всякого сомнения, требует дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим, что известно лишь несколько структурно охарактеризованных комплексов цинка, содержащих одновременно карбоксилат- и алколят-анионы [15, 20–27], однако лишь в трех из них алколятные мостики образуются в результате депротонирования спирта в присутствии акцепторов протонов [20, 21, 23].

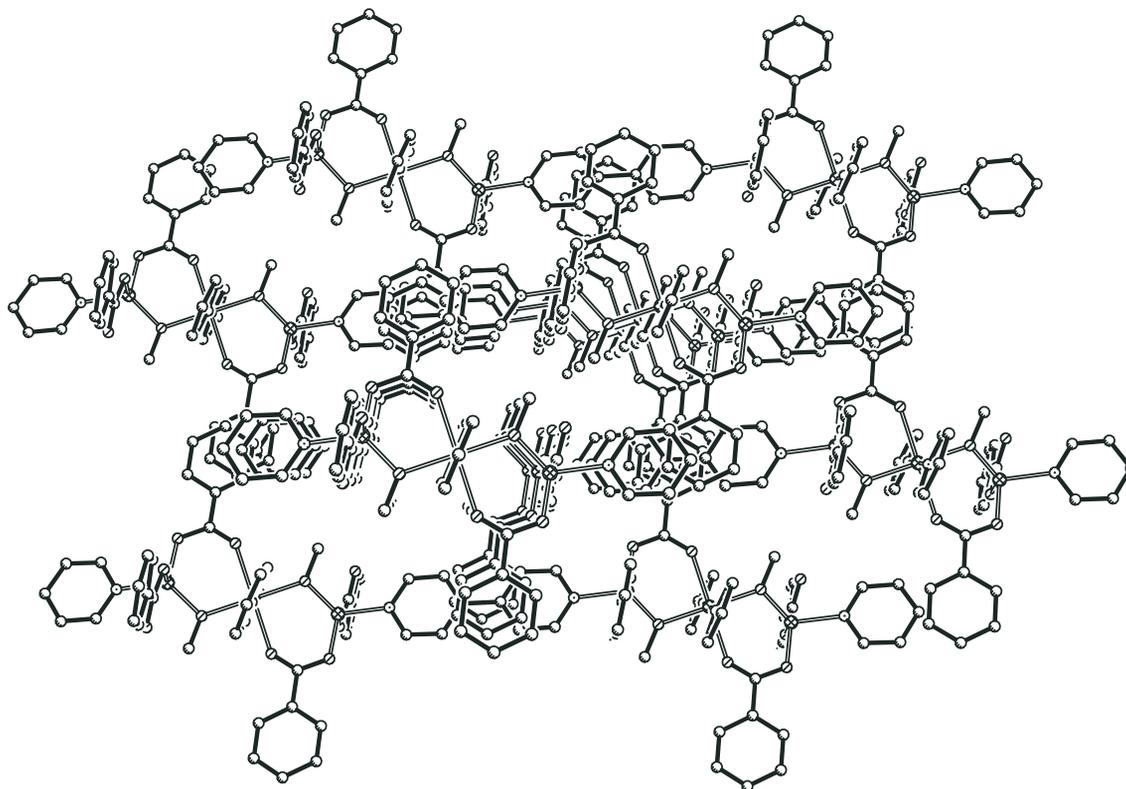


Рис. 8. Расположение слоев в 2D-КП 4.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-33-01161 (мол. а), и в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cook T.R., Zheng Y.-R., Stang P.J. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 734. <https://doi.org/10.1021/cr3002824>
2. Stock N., Biswas S. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 933. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>
3. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M. et al. // Science. 2013. V. 341. P. 97. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
4. Stavila V., Talin A.A., Allendorf M.D. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5994. <https://doi.org/10.1039/C4CS00096J>
5. Li B., Chrzanowski M., Zhang Y., Ma Sh. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 307. Part 2. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.05.005>
6. Schoedel A., Li M., Li D. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 12466. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00346>
7. Medishetty R., Zareba J.K., Mayer D. et al. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 4976. <https://doi.org/10.1039/C7CS00162B>
8. Uvarova M., Sinelshchikova A., Golubnichaya M. et al. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 11. P. 5976. <https://doi.org/10.1021/cg501157e>
9. Mitrofanov A. Yu., Rousseli Y., Guillard R. et al. // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 5896. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03572D>
10. Uvarova M.A., Ageshina A.A., Nefedov S.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 1210. <https://doi.org/10.1134/S0036023615100198>
11. Ageshina A.A., Uvarova M.A., Nefedov S.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 1218. <https://doi.org/10.1134/S0036023615100022>
12. Ageshina A.A., Uvarova M.A., Nefedov S.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 1085. <https://doi.org/10.1134/S0036023615090028>
13. Uvarova M.A., Grineva A.A., Datchuk R.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 618. <https://doi.org/10.1134/S0036023618050108>
14. Datchuk R.R., Grineva A.A., Uvarova M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 1315. <https://doi.org/10.1134/S0036023617100059>
15. CSD version 5.38 updates feb.2017.
16. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Bruker AXS Inc., Madison, WI, 1997.

17. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for scaling and Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, 1997.
18. *Grineva A.A., Datchuk R.R., Uvarova M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 468. <https://doi.org/10.1134/S0036023618040095>
19. *Grineva A.A., Uvarova M.A., Datchuk R.R. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 610. <https://doi.org/10.1134/S0036023618050091>
20. *Chandler C.D., Fallon G.D., West B.O.* // Polyhedron. 1993. V. 12. № 16. P. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)81472-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)81472-2)
21. *Yokota S., Tachi Y., Itoh S.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 6. P. 1342. <https://doi.org/10.1021/ic0155535>
22. *Moore D.R., Cheng M., Lobkovsky E.B., Coates G.W.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 39. P. 11911. <https://doi.org/10.1021/ja020978r>
23. *Wang Z., Kravtsov V.C., Zaworotko M.J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. № 19. P. 2877. <https://doi.org/10.1002/anie.200500156>
24. *Liu Y., Hou H., Chen Q., Fan Y.* // Crystal Growth Design. 2008. V. 8. № 4. P. 1435. <https://doi.org/10.1021/cg0505158>
25. *He K.-H., Li Y.-W., Chen Y.-Q. et al.* // Cryst. Growth. Des. 2012. V. 12. № 6. P. 2730. <https://doi.org/10.1021/cg300218z>
26. *Johnson A.L., Kingsley A.J., Kociok-Köhn G. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 9. P. 5515. <https://doi.org/10.1021/ja036020t>
27. *Hurley N.J., Hayward J.J., Rawson J.M. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 16. P. 8610. <https://doi.org/10.1021/ic501224q>