

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.7

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ R В КАРБОКСИЛАТ-АНИОНЕ
НА СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ γ,γ' -ДИПИРИДИЛА С МОНОЯДЕРНЫМИ
БЕНЗОАТОМ И ЦИМАНТРЕНАТОМ МАРГАНЦА(II)¹

© 2020 г. М. А. Уварова^a, А. А. Гринева^a, Р. Р. Датчук^a, С. Е. Нефедов^a, *

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

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

Поступила в редакцию 24.07.2019 г.

После доработки 18.08.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

При взаимодействии водного ацетата марганца с бензойной кислотой в метаноле получен комплекс $Mn[(OOCPh)_2[O(H)Me]_4$ (**1**) с высоким выходом. Медленная диффузия раствора γ,γ' -дипиридила в метаноле в метанольный раствор аддукта **1** и $Mn[(OOC_5H_4Mn(CO)_3]_2[O(H)Me]_4$ при соотношении реагентов 1 : 1 (комнатная температура) приводит к образованию полимеров $\{[(\mu-\gamma,\gamma'-dipy)Mn(\mu-OOCPh)]_2\}_n$ (**2**, 2D) и $\{(\mu-\gamma,\gamma'-dipy)_2Mn_2[\mu-(OOC_5H_4Mn(CO)_3]_2[\eta^2-(OOC_5H_4Mn(CO)_3]_2)\}_n$ (**3**, 1D) соответственно. Полученные соединения **1–3** исследованы методами химического анализа, ИК-спектроскопии и РСА.

Ключевые слова: синтез, бензоаты, цимантренаты марганца(II), бидентатный N-донор, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X20010195

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы металлов с полидентатными анионами карбоновых кислот широко используются для получения координационных полимеров (КП) различной размерности и геометрии. При этом природа заместителя в карбоксилат-анионе позволяет во многих случаях регулировать не только топологию полимера, но и спиновое состояние атомов металлов, формирующих металлокомплекс, и существенным образом влиять на физико-химические свойства образующихся материалов, в первую очередь каталитические, сорбционные, магнитные, нелинейно-оптические и др. [1–9].

Введение в такие КП высокоспиновых атомов марганца(II) позволяет ожидать значительного усиления магнитных свойств по сравнению с остальными 3d-металлами [10–13].

Ранее при изучении строения КП, образующихся в результате диффузии в раствор аддуктов переходных металлов $M(OOCR)_2[O(H)Me]_4$ ($R = Ph, (C_5H_4)Mn(CO)_3$; $M = Zn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}$) в метаноле бидентатного γ,γ' -дипиридила в одинаковых условиях (концентрация реагентов, растворитель, температура), было показано, что их геомет-

рия зависит от природы переходного металла и заместителя R в карбоксилат-анионах [14–16].

В продолжение проводимых исследований реакционной способности метанольных аддуктов цимантренатов и бензоатов 3d-металлов в настоящей работе изучены особенности строения КП, полученных при взаимодействии карбоксилатов $Mn^{II}(OOCR)_2[O(H)Me]_4$ ($R = Ph, (C_5H_4)Mn(CO)_3$) с γ,γ' -дипиридилем.

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 НПВО на ИК-Фурье-спектрометре Nexus фирмы Nicolet с использованием приставки MIRacle фирмы PIKETechnologies с алмазным кристаллом.

РСА кристаллов **1–3** выполнен по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II, оборудованном CCD-детектором (λMo , графитовый монохроматор, ω -сканирование).

Уточнение структур выполнено с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (PC версия) [17–20].

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.1134/S0044457X20010195.

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур комплексов 1–3

Параметр	1	2	3
Номер CCDC	1941030	1941032	1941031
Брутто-формула	C ₁₈ H ₂₆ MnO ₈	C ₂₄ H ₁₈ MnN ₂ O ₄	C ₃₀ H ₂₄ Mn ₃ N ₂ O ₁₂
М. м.	425.33	453.34	769.33
T, К	150(2)	150(2)	150(2)
Цвет	Бесцветный	Светло-розовый	Светло-розовый
Сингония	Моноклинная	Орторомбическая	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P2(1)/c</i>	<i>Pbcn</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	9.9458(6)	18.5885(14)	18.9574(19)
<i>b</i> , Å	12.2072(8)	11.6689(9)	11.6238(11)
<i>c</i> , Å	8.6887(5)	9.4326(7)	29.888(3)
α , град	90	90	90
β , град	102.3110(10)	90	108.289(2)
γ , град	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	1030.64(11)	2046.0(3)	6253.3(11)
<i>Z</i>	2	4	8
$\rho_{\text{расч}}$, мг/м ³	1.371	1.472	1.634
μ , мм ⁻¹	0.680	0.680	1.260
<i>F</i> (000)	446	932	3112
Размеры кристалла, мм	0.28 × 0.24 × 0.20	0.24 × 0.22 × 0.20	0.24 × 0.22 × 0.18
θ -область сканирования, град	2.68–29.99	2.06–30.00	2.26–30.00
Интервалы индексов отражений	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 10, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –10 ≤ <i>l</i> ≤ 12	–25 ≤ <i>h</i> ≤ 26, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	–24 ≤ <i>h</i> ≤ 26, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –42 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Число отражений	5877	18578	9120
Число независимых отражений	2637 [<i>R</i> _{int} = 0.0137]	2987 [<i>R</i> _{int} = 0.0591]	7155 [<i>R</i> _{int} = 0.1577]
<i>GOOF</i>	1.007	1.017	1.009
<i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0271, <i>wR</i> 2 = 0.0767	<i>R</i> 1 = 0.0380, <i>wR</i> 2 = 0.0816	<i>R</i> 1 = 0.0415, <i>wR</i> 2 = 0.1074
<i>R</i> (по всем рефлексам)	<i>R</i> 1 = 0.0307, <i>wR</i> 2 = 0.0794	<i>R</i> 1 = 0.0675, <i>wR</i> 2 = 0.0953	<i>R</i> 1 = 0.0567, <i>wR</i> 2 = 0.1157
max/min пики электронной плотности, e Å ⁻³	0.456 и –0.193	0.402 и –0.370	1.161 и –0.502

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, № 1941030–1941032).

Крайне неустойчивые на воздухе кристаллы комплекса **1** извлекали непосредственно из маточного раствора и быстро переносили на головку гониометра в ток испаряющегося жидкого азота (150 К).

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

Синтез Mn(OOCPh)₂[O(H)Me]₄ (1). К раствору 0.3 г (1.22 ммоль) водного ацетата марганца в 15 мл метанола добавляли 0.3 г (2.45 ммоль) бензойной кислоты и перемешивали 1 ч при температуре 80°C. Полученный светло-розовый раствор концентрировали до 2 мл и выдерживали при 5°C в течение 1 сут. Образовавшиеся при

Таблица 2. Основные длины связей и величины валентных углов в комплексе **1**

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Mn(1)–O(1)	2.1399(8)	Mn(1)–O(1)#1	2.1400(8)
Mn(1)–O(4)	2.1848(8)	Mn(1)–O(4)#1	2.1849(8)
Mn(1)–O(3)	2.1938(8)	Mn(1)–O(3)#1	2.1939(8)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(1)Mn(1)O(1)#1	180.0	O(1)Mn(1)O(4)	87.69(3)
O(1)#1Mn(1)O(4)	92.31(3)	O(1)Mn(1)O(4)#1	92.31(3)
O(1)#1Mn(1)O(4)#1	87.69(3)	O(4)Mn(1)O(4)#1	180.0
O(1)Mn(1)O(3)	90.05(3)	O(1)#1Mn(1)O(3)	89.95(3)
O(4)Mn(1)O(3)	88.40(3)	O(4)#1Mn(1)O(3)	91.60(3)
O(1)Mn(1)O(3)#1	89.95(3)	O(1)#1Mn(1)O(3)#1	90.05(3)
O(4)Mn(1)O(3)#1	91.60(3)	O(4)#1Mn(1)O(3)#1	88.40(3)

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

Таблица 3. Основные длины связей и величины валентных углов в комплексе **2**

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Mn(1)–O(1)#1	2.1221(13)	Mn(1)–O(1)	2.1221(12)
Mn(1)–O(2)	2.1818(13)	Mn(1)–O(2)#1	2.1818(13)
Mn(1)–N(1)	2.288(2)	Mn(1)–N(2)	2.292(2)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(1)#1Mn(1)O(1)	172.54(7)	O(1)#1Mn(1)O(2)	85.76(5)
O(1)Mn(1)O(2)	94.07(5)	O(1)#1Mn(1)O(2)#1	94.07(5)
O(1)Mn(1)O(2)#1	85.76(5)	O(2)Mn(1)O(2)#1	177.48(7)
O(1)#1Mn(1)N(1)	93.73(4)	O(1)Mn(1)N(1)	93.73(4)
O(2)Mn(1)N(1)	91.26(3)	O(2)#1Mn(1)N(1)	91.26(3)
O(1)#1Mn(1)N(2)	86.27(4)	O(1)Mn(1)N(2)	86.27(4)
O(2)Mn(1)N(2)	88.74(3)	O(2)#1Mn(1)N(2)	88.74(3)
N(1)Mn(1)N(2)	180.0		

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

этом крайне неустойчивые на воздухе бесцветные кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным гексаном и сушили в токе аргона. Выход (порошок) 68% (0.35 г).

	C	H
Найдено, %:	49.22;	5.63.
Для $C_{18}H_{26}MnO_8$		
вычислено, %:	50.83;	6.16.

ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3070 сл., 2948 сл., 2826 сл., 1676 с., 1601 с., 1582 с., 1324 с., 1288 с., 1101 сл., 1026 сл., 927 с., 805 с., 703 с., 665 с., 431 сл., 410 сл.

Синтез $\{[(\mu-\gamma, \gamma'-\text{dipy})Mn(\mu-\text{OOCPh})_2]_n\}$ (**2**). Раствор 0.1 г (0.23 ммоль) комплекса **1** в 10 мл метанола аккуратно покрывали раствором 0.04 г

(0.25 ммоль) γ, γ' -дипиридила в 5 мл метанола и оставляли при комнатной температуре на 3 сут. Образовавшиеся светло-розовые монокристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали гексаном и сушили в токе аргона. Выход 81% (0.084 г).

	C	H	N
Найдено, %:	63.42;	3.99;	6.11.
Для $C_{24}H_{18}MnN_2O_4$			
вычислено, %:	63.58;	4.00;	6.18.

ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3068 сл., 1932 сл., 1641 с., 1595 с., 1552 с., 1530 с., 1485 сл., 1412 сл., 1383 с., 1314 с., 1217 с., 1171 сл., 1151 сл., 1095 сл., 1067 с.,

Таблица 4. Основные длины связей и величины валентных углов в комплексе 3

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Mn(1)–O(2)	2.0854(16)	Mn(1)–O(1)	2.1066(16)
Mn(1)–N(2)#1	2.2596(17)	Mn(1)–O(3)	2.2693(16)
Mn(1)–N(1)	2.2723(17)	Mn(1)–O(4)	2.2964(16)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(2)Mn(1)O(1)	124.58(7)	O(2)Mn(1)N(2)#1	86.19(6)
O(1)Mn(1)N(2)#1	90.50(6)	O(2)Mn(1)O(3)	147.11(7)
O(1)Mn(1)O(3)	87.94(6)	N(2)#1Mn(1)O(3)	99.61(6)
O(2)Mn(1)N(1)	86.01(6)	O(1)Mn(1)N(1)	91.26(6)
N(2)#1Mn(1)N(1)	171.56(6)	O(3)Mn(1)N(1)	88.71(6)
O(2)Mn(1)O(4)	90.48(7)	O(1)Mn(1)O(4)	144.92(6)
N(2)#1Mn(1)O(4)	90.64(6)	O(3)Mn(1)O(4)	57.34(6)
N(1)Mn(1)O(4)	92.66(6)		

Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: #1 *x*, *y* – 1, *z*.

1020 ср., 973 сл., 947 сл., 856 сл., 831 ср., 806 с., 718 с., 666 с., 626 с.

Синтез $\{(\mu-\gamma,\gamma'-dipy)_2Mn_2[\mu-(OOC-C_5H_4Mn(CO)_3)_2]_n\} \cdot n$ (3). Раствор 1 г (1.4 ммоль) аддукта $Mn[(OOC-C_5H_4Mn(CO)_3)_2[O(H)Me]_4]$ в 15 мл метанола аккуратно покрывали раствором 0.22 г (1.4 ммоль) γ,γ' -дипиридила в 5 мл метанола и оставляли при комнатной температуре на 3 сут. Образовавшиеся светло-розовые монокристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали гексаном и сушили в токе аргона. Выход (по порошок) 92% (0.99 г).

	C	H	N
Найдено, %:	46.22;	3.01;	3.32.

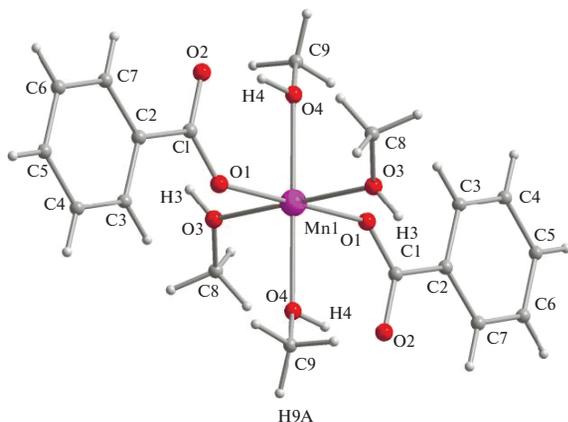


Рис. 1. Строение комплекса 1.

	C	H	N
Для $C_{30}H_{24}Mn_3N_2O_{12}$			
вычислено, %:	46.84;	3.14;	3.64.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3284 сл., 3111 сл., 2849 сл., 2359 сл., 2011 с., 1938 с., 1909 с., 1599 ср., 1531с., 1474 с., 1412 ср., 1389 с., 1354 с., 1321 с., 1222 сл., 1195 сл., 1070 сл., 1044 сл., 1025 сл., 1001сл., 966 сл., 906 сл., 855 сл., 845 сл., 806 с., 773 с., 732 сл., 662 ср., 621 с., 569 сл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По аналогии с получением аддуктов бензоатов цинка, никеля и кобальта с метанолом реакция водного ацетата марганца с бензойной кислотой в метаноле при кипячении приводит к обмену ацетат-анионов на бензоат-анионы с образованием крайне нестабильных на воздухе бесцветных монокристаллов моноядерного комплекса $Mn(OOCPh)_2[O(H)Me]_4$ (1). Выход 68%.

По данным РСА (табл. 1, 2, рис. 1), в центросимметричной молекуле комплекса 1 атом металла(II) находится в октаэдрическом окружении атомов кислорода, четыре из которых принадлежат координированным молекулам метилового спирта ($Mn-O_{MeOH}$ 2.1848(8)–2.1939(8) Å), расположенным в экваториальных позициях, а два – анионам бензойной кислоты ($Mn-O$ 2.1399(8), 2.1400(8) Å).

Атомы водорода Н(4) ОН-групп молекул координированного спирта образуют внутримолекулярные водородные связи с атомами О(2) анионов (О(2)...О(4) 2.625(9) Å), которые связаны также с атомами водорода Н(3) (О(2)...О(3)

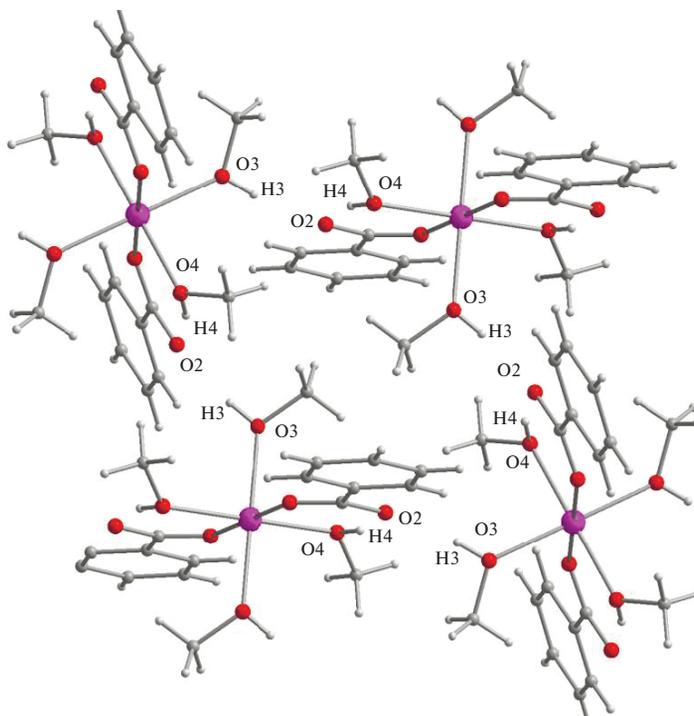


Рис. 2. Фрагмент упаковки молекул комплекса **1** в кристалле.

2.638(9) Å) MeOH, координированного с атомом марганца другой молекулы мономера. Такая сетка межмолекулярных водородных связей приводит к формированию в кристалле 2D-полимера. Отметим, что близкое строение имеет аддукт $\text{Mn}[(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3)_2[\text{O}(\text{H})\text{Me}]_4$, в котором помимо двух цимантрат-анионов присутствуют также четыре координированные молекулы спирта. При этом при замене бензоат- или цимантрат-аниона на анион моноферроценкарбоновой кислоты в результате перекристаллизации из спирта получен 1D-КП с чередующимися моноядерными фрагментами $\text{Mn}(\text{FcCO}_2)_2[\text{O}(\text{H})\text{Me}]_4$ и биядерными фрагментами $\text{Mn}_2(\mu\text{-FcCO}_2)_4$ [21]. Следует отметить, что для получения безводных бензоатов марганца(II) использовали окислительно-восстановительную реакцию металлического марганца с бензойной кислотой в сольватотермических условиях, которая сопровождалась выделением водорода и с высоким выходом полимера $[\text{Mn}(\text{OOCPh})_2]_n$, а также трехядерного комплекса $\text{Mn}_3(\mu\text{-OOCPh})_6(\text{thf})_4$ [22].

Как и в случае изоструктурных аддуктов цинка, никеля и кобальта в тех же условиях, медленная диффузия раствора γ, γ' -дипиридила в MeOH в метанольный раствор аддукта **1** при соотношении реагентов 1 : 1 при комнатной температуре приводит к образованию монокристаллов 2D-КП $\{[\text{dipyMn}(\mu\text{-OOCPh})_2]_n\}$ (**2**) светло-розового цвета. Выход 81%.

По данным РСА (табл. 1, 3, рис. 3), в полимере **2** атомы марганца образуют зигзагообразную “карбоксилатную цепь” с углом $\text{Mn}(1)\text{Mn}(1\text{A})\text{Mn}(1\text{B})$ 152.5° и находятся на несвязывающем расстоянии 4.8562(9) Å, соединяясь четырьмя мостиковыми бензоат-анионами с двумя другими атомами металла ($\text{Mn}-\text{O}$ 2.1221(13)–2.1818(13) Å). Каждый атом марганца этой цепи связан с двумя атомами азота двух противоположных молекул дипиридила, сшивающих полимер в другом направлении ($\text{Mn}-\text{N}$ 2.288(2)–2.292(2) Å). В итоге такие 2D-плоскости располагаются в кристаллической ячейке полимера **2** на расстоянии $\text{Mn}\dots\text{Mn}$ 11.669 Å (рис. 4). Гетероциклы дипиридила развернуты друг относительно друга на угол 39.7°.

Несмотря на то, что для полимеров и комплексов металлов, имеющих большое количество координационных возможностей, в присутствии полидентатных карбоксилат-анионов можно было ожидать наличия температурно-зависимых фазовых переходов, как это наблюдалось, например, в соединениях кобальта и марганца с пивалат-анионами [23, 24], полученные в результате рентгеноструктурных исследований длины связей и величины валентных углов 2D-КП **2** при температуре 150 К близки к обнаруженным при комнатной температуре ($\text{Mn}\dots\text{Mn}$ 4.876(6) Å, угол MnMnMn 153.21(2)°, $\text{Mn}-\text{O}$ 2.129(2), 2.179(2) Å; $\text{Mn}-\text{O}$ 2.294(4), 2.297(4) Å; угол между гетероциклами 38.8(2)°) [25].

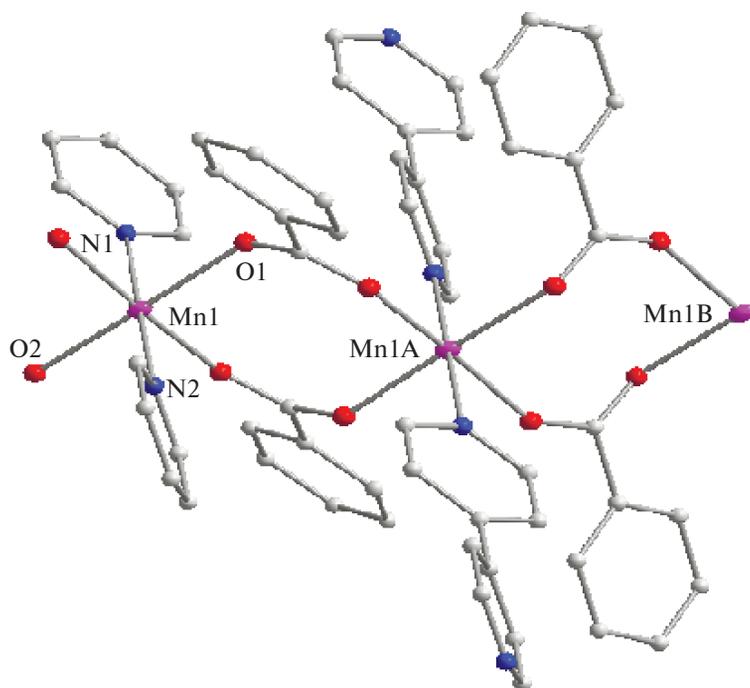


Рис. 3. Фрагмент 2D-КП 2.

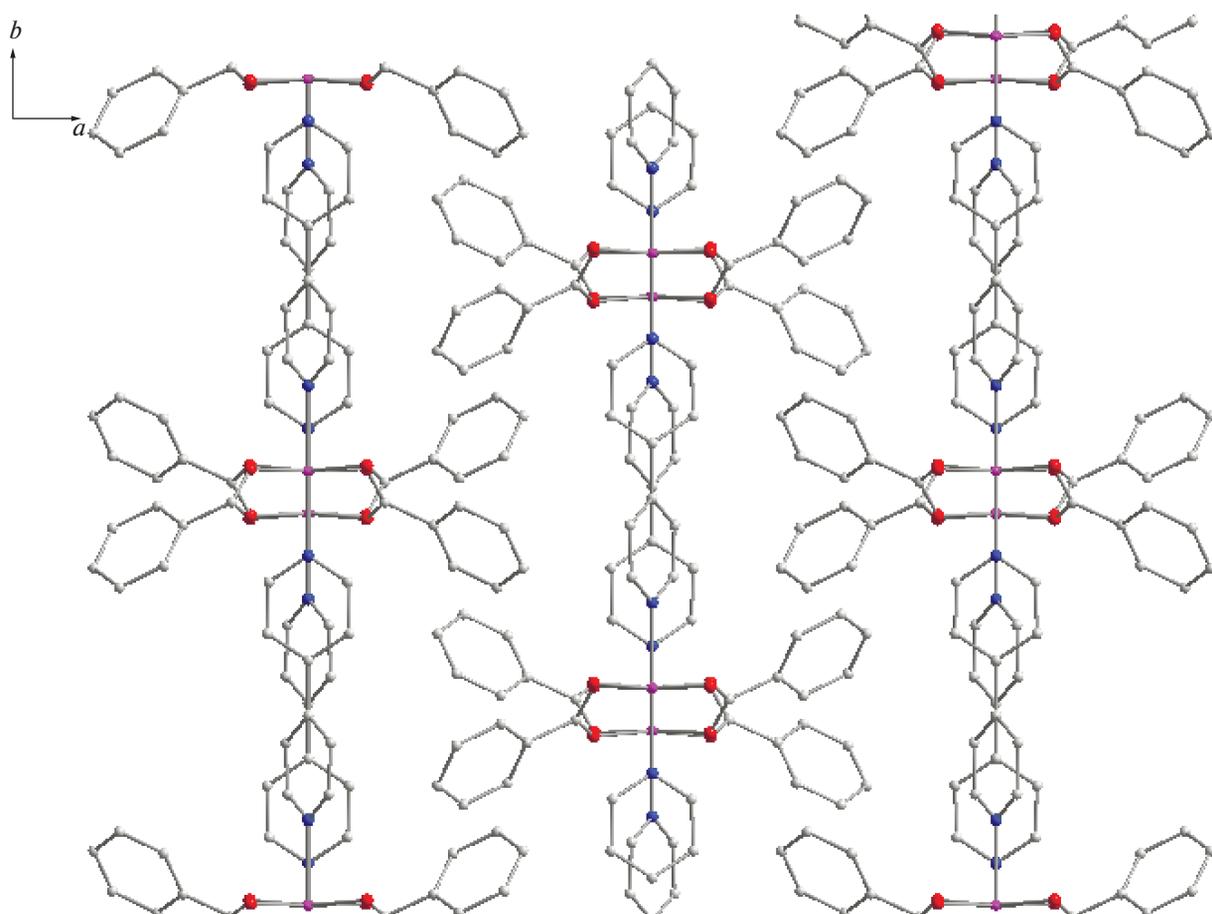


Рис. 4. Расположение плоскостей в кристаллической ячейке 2D-КП 2.

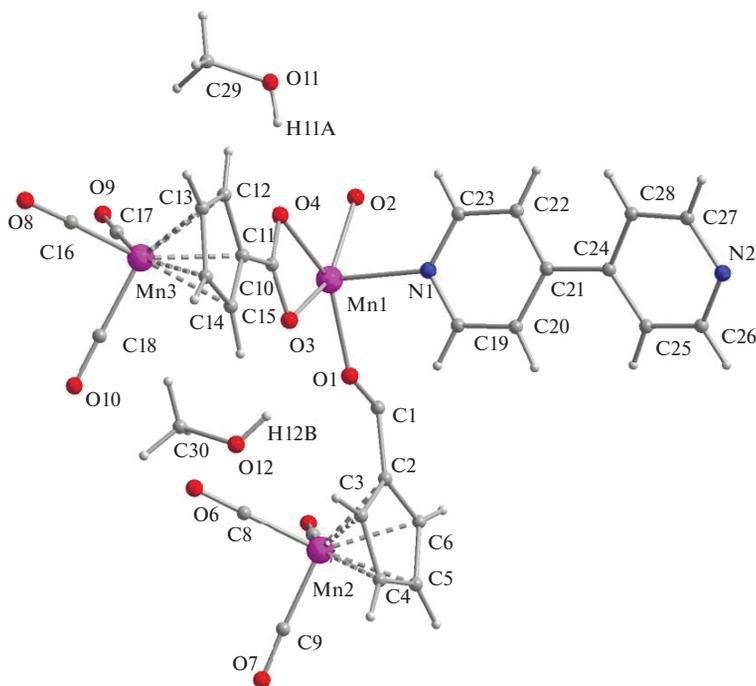


Рис. 5. Независимая часть 1D-КП 3.

Неожиданно другой тип КП был получен при замене бензоат-аниона на более стерически нагруженный цимантренат-анион. Оказалось, что аналогичная диффузия раствора дипиридила в метаноле в метанольный раствор аддукта $\text{Mn}[(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3)_2][\text{O}(\text{H})\text{Me}]_4$ при комнатной температуре приводит к образованию светлорозовых монокристаллов 1D-КП $\{(\mu-\gamma, \gamma\text{-dipy})_2\text{Mn}_2[\mu-(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3)_2][\eta^2-(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3)_2 \cdot 2\text{MeOH}]_n\}$ (3) (выход 92%). По данным РСА соединения 3 (табл. 1, 4, рис. 5, 6), в димерных фрагментах $\text{Mn}_2[\mu-(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3)_2][\eta^2-(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3)_2]$ атомы марганца(II) находятся на несвязывающем расстоянии 4.1881(6) Å и соединяются в димер двумя мостиковыми цимантренат-анионами (Mn–O 2.0854(16)–2.1066(16) Å). В димере каждый атом металла имеет искаженное октаэдрическое окружение MO_4N_4 , дополненное двумя атомами кислорода η^2 -координированного цимантренат-аниона с выравненными связями M–O 2.2693(16) и 2.2964(16) Å и двумя противоположными атомами азота, принадлежащими двум разным молекулам мостикового дипиридила, сшивающим такие димеры в линейный 1D-КП (Mn–N 2.2596(17), 2.2723(17) Å) (рис. 6).

В полимере 3 карбоксильные группы заместителей $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ димеров направлены в одну сторону, что связано со стерическими затруднениями. Атомы водорода двух сольватных молекул спирта образуют короткие связи с атомами кисло-

рода периферийных анионов (O11...O4 2.763(7) Å, O12...O3 2.801(7) Å), гетероциклические кольца двух мостиковых дипиридилов параллельны, а угол между гетероциклами равен 30.5°.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в зависимости от природы заместителя в карбоксилат-анионе при одинаковых условиях синтеза (растворитель, температура, концентрация) и кристаллизации могут образовываться два типа полимеров: 2D, в которых атомы металлов связаны в линию карбоксилатными мостиками и каждый из них имеет по два противоположных дипиридила (тип 1), и 1D-полимер, состоящий из димеров, каждый атом металла которых связан мостиковым бидентатным дипиридилем (тип 2).

Отметим, что, по данным CCDC, полимеры типа 1, 2 известны в координационной химии Mn(II) и γ, γ' -дипиридила. Так, образование монокристаллов КП типа 1 обнаружено в реакции перхлората марганца с 3,5-диметилбензойной кислотой в присутствии NaOH и γ, γ' -дипиридила в смеси метанол–вода [26], при использовании в аналогичной процедуре (2-бензотиазолил)тиоуксусной кислоты [27] или при взаимодействии 3,5-динитробензойной кислоты с водным раствором хлорида марганца(II) в присутствии щелочи в водно-метанольном растворе [28]. КП такого же строения получен реакцией соответствующего *meta*-замещенного нитробензоата марганца(II) с

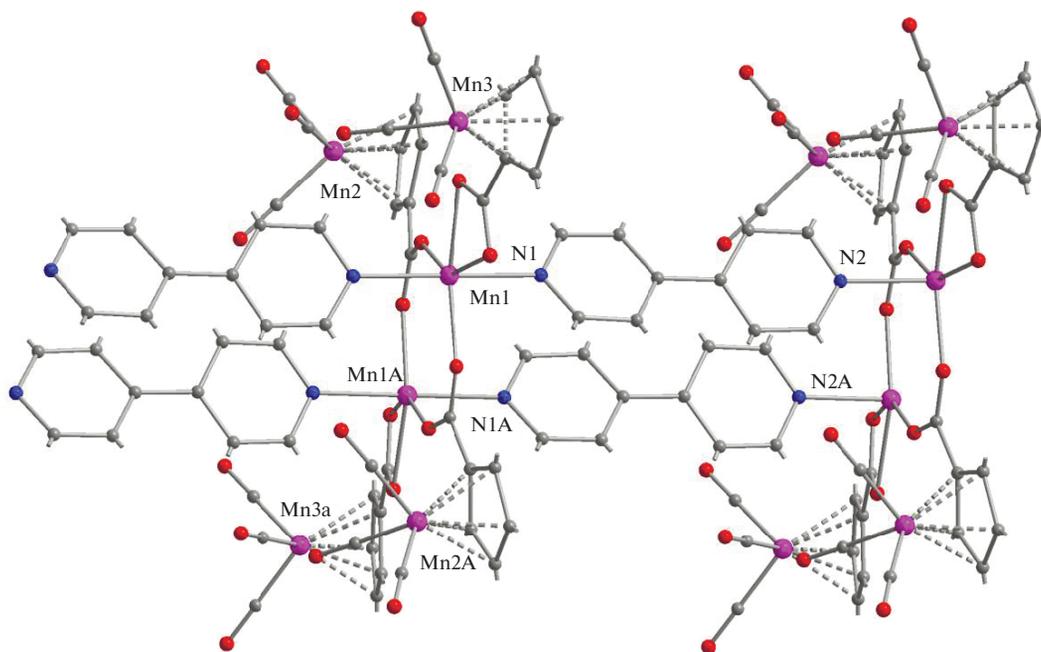


Рис. 6. Фрагмент полимера 3.

diру в метаноле, в то время как для *орто*-замещенного комплекса в тех же условиях образуется полимер типа 2 [29]. Полимер типа 2 был синтезирован реакцией *мета*-толуиловой кислоты с водным ацетатом марганца в этаноле с последующей перекристаллизацией из ДМФА, причем в случае *орто*-метилбензойной кислоты в аналогичных условиях получен линейный полимер, в котором атомы марганца связаны с координированной молекулой воды [30, 31]. И наконец, реакция водного ацетата марганца с дипиридиллом в воде также приводит к полимеру типа 2, а *мета*-замещенный ферроценилбензоат Mn(II), синтезированный из *m*-FcC₆H₄COONa, diру и ацетата марганца, дает полимер [Mn(η²-OOCCH₄C₆Fc)₂(4,40-бпу)]_n с геометрией “зигзаг” [32].

Отметим, что полученные полимеры растворяются в органических растворителях, что позволяет предположить возможность их модификации в реакциях с разнообразными O- и N-донорными молекулами, а также при окислении атомов металла.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

X-Ray data, cif-файлы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cook T.R., Zheng Y.-R., Stang P.J. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 734. <https://doi.org/10.1021/cr9601324>
2. Leininger S., Olenyuk B., Stang P.J. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 53. <https://doi.org/10.1021/cr9601324>
3. Eddaoudi M., Moler D.B., Li H.-L. et al. // Acc. Chem. Res. 2001. V. 34. P. 319. <https://doi.org/10.1021/ar000034b>
4. Dybtsev D.N., Chun H., Yoon S.H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 32. <https://doi.org/10.1021/ja038678c>
5. Li J.-R., Ma Y., McCarthy M.C. et al. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 55. P. 1791. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.02.012>
6. Kuppler R.J., Timmons D.J., Fang Q.-R. et al. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 3042. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.05.019>
7. Han Z.-B., Lu R.-Y., Liang Y.-F. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 674. <https://doi.org/10.1021/ic2021929>
8. Wu Y.-N., Li F., Zhu W. et al. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 50. P. 1251. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.02.016>
9. Maspoch D., Ruiz-Molina D., Veciana J. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2713. <https://doi.org/10.1039/b407169g>
10. Kiskin M.A., Eremenko I.L. // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. P. 559. [Кискин М.А., Еременко И.Л. // Успехи

- химии. 2006. Т. 75. С. 627.]
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n07ABEH003636>
11. *Naiya S., Biswas S., Drew M.G.B. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 5332.
<https://doi.org/10.1021/ic300274n>
 12. *Mondal K.C., Song Y., Mukherjee P.S.* // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 9736.
<https://doi.org/10.1021/ic701018x>
 13. *Seth P., Das L.K., Drew M.G.B. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 13. P. 2232.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201101309>
 14. *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. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 5. С. 587.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618050108>
 15. *Grineva A.A., Grechova O.D., Datchuk R.R. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 8. P. 1014. [*Гринева А.А., Грехова О.Д., Датчук Р.Р. и др.* // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 8. С. 850.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023619080047>
 16. *Datchuk R.R., Grineva A.A., Uvarova M.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 10. [*Датчук Р.Р., Гринева А.А., Уварова М.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1041.]
 17. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Bruker AXS Inc. Madison, WI, 1997.
 18. SAINT: Area-Detector Integration Software. Bruker: Madison, 603, Wisconsin, USA, 2012.
 19. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for scaling and Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, 1997.
 20. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
 21. *Chen Z., Ma Y., Liang F. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. P. 2040.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200600868>
 22. *Kornowicz A., Komorski S., Wróbel Z. et al.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 3048.
<https://doi.org/10.1039/C3DT53211A>
 23. *Amel'chenkova E.V., Denisova T.O., Nefedov S.E.* // *Mendeleev Commun.* 2004. V. 14. № 3. P. 103.
<https://doi.org/10.1070/MC2004v014n03ABEH001918>
 24. *Nefedov S.E., Denisova T.O., Dobrokhotova Zh.B. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. P. 1587. [*Нефедов С.Е., Денисова Т.О., Доброхотова Ж.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2006. Т. 51. № 10. С. 1687.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023606100135>
 25. *Kar P., Biswas R., Ida Y. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. P. 5305.
<https://doi.org/10.1021/cg2008649>
 26. *Miao-Ling Huang* // *Acta Crystallogr.* 2006. V. 62. P. 2075.
<https://doi.org/10.1107/S1600536806029527>
 27. *Huang F.-P., Qing Yu, He-Dong Bian et al.* // *Polyhedron.* 2008. V. 27. P. 3160.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.07.006>
 28. *Wang J., Li Z.-L., Xu X.-Z. et al.* // *Acta Crystallogr.* 2010. V. 66. P. 1187.
<https://doi.org/10.1107/S1600536810034495>
 29. *Paramita Kar, Rituparna Biswas, Yumi Ida et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. P. 5305.
<https://doi.org/10.1021/cg2008649>
 30. *Wu X.-J., Chen Y.-P., Xia Z.-M. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2013. V. 1035. P. 318.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.10.034>
 31. *Zhu H.-L., Qi J.-L., Jian-Li Lin et al.* // *Trans. Met. Chem.* 2013. V. 38. P. 733.
<https://doi.org/10.1007/s11243-013-9743-3>
 32. *Jinpeng L., Yinglin S., Hongwei H. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2007. V. 692. P. 1584.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.12.010>