

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.47/.49-386;54.711-386

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 2D-КООРДИНАЦИОННЫХ  
ПОЛИМЕРОВ Zn(II), Cd(II) И Mn(II) НА ОСНОВЕ  
ДИ-М-АМИНОБЕНЗОИЛГЛИОКСИМА

© 2020 г. Д. Уреке<sup>a, b</sup>, А. Риж<sup>b</sup>, И. Булхак<sup>a</sup>, Э. Коропчану<sup>b, \*</sup>, П. Боуруш<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт химии, ул. Академий, 3, Кишинев, MD-2028 Молдова

<sup>b</sup>Тираспольский государственный университет, ул. Г. Яблочкина, 5, Кишинев, MD-2069 Молдова

<sup>c</sup>Институт прикладной физики, ул. Академий, 5, Кишинев, MD-2028 Молдова

\*e-mail: coropceanu.eduard@ust.md

Поступила в редакцию 28.05.2020 г.

После доработки 16.07.2020 г.

Принята к публикации 27.07.2020 г.

Конденсацией *m*-аминобензойной кислоты с дихлорглиоксимом получен новый диоксим – ди-*m*-аминобензоилглиоксим (DmabaH<sub>4</sub>) (I), а на его основе синтезированы координационные 2D-полимеры {[Zn(DmabaH<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)(dmf)] · dmf}<sub>n</sub> (II), {[Cd(DmabaH<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 0.5dmf · 4H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (III) и {[Mn(DmabaH<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)(dmf)] · dmf}<sub>n</sub> (IV). Состав и структура новых соединений Zn(II), Cd(II) и Mn(II) определены различными физико-химическими методами, в том числе методом рентгеноструктурного анализа (CIF files CCDC № 2004634 (II), 2004635 (III), 2004636 (IV)). В соединениях II–IV DmabaH<sub>4</sub> выступает в качестве мостикового лиганда, который координируется тетраденатно как дианион к трем ионам металлов, используя донорный набор атомов N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Этот лиганд координируется к одному атому металла двумя атомами азота диоксимного фрагмента бидентатно-хелатным способом, образуя пятичленные металлоциклы, а к двум другим – монодентатно, используя два атома кислорода, принадлежащих карбоксильным группам двух бензойных фрагментов. Координационные полиэдры атомов металла в II–IV построены до октаэдра атомами кислорода dmf и молекул воды, донорный набор атомов – N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Ключевые слова:** координационные соединения, диоксимный лиганд, ИК-спектры, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.31857/S0044457X20120181

ВВЕДЕНИЕ

Синтез новых органических молекул, перспективных для использования в качестве полидентатных лигандов, остается важным направлением, которое позволяет разнообразить как состав, так и молекулярную и кристаллическую архитектуру новых координационных соединений. Введение дополнительных фрагментов, содержащих донорные атомы, в состав известных органических лигандов создает благоприятные предпосылки для проявления новых возможностей их координации и получения координационных полимеров с определенными способами упаковки соединений в кристаллах и, что очень важно, с заданными свойствами. Получение координационных полимеров с полезными свойствами – стратегическая цель современного химического синтеза, которая позволяет применить фундаментальные знания на практике [1–4]. Хотя исследования *виц*-диоксимов и его соединений, в основном с переходными металлами, нача-

ты еще в 50-е годы XX в. [5], они до сих пор остаются перспективными. Был получен ряд координационных соединений на основе диоксимов, в которых наблюдается эволюция от моно- и би- к полиядерным комплексам, в которых функцию мостиковых лигандов выполняют дополнительные органические молекулы, такие как дипиридин [6–9], поликарбоновые [10–13] или неорганические анионы [14, 15]. Хотя в Кембриджском банке структурных данных [16] описано большое количество моно- и полиядерных комплексов на основе *виц*-диоксимов, получение новых лигандов этого класса остается перспективным для диверсификации состава и структуры координационных соединений. Получены и исследованы *бис*- и *трис*-комплексы с 1,2-*бис*(фениламино)-, 1,2-*бис*(3-аллиламино)- и 1,2-*бис*(5,6,7,8-тетрагидронафтален-1-иламино)глиоксиматом [17], диоксимы с заместителями 1,2-*бис*(2-(морфолино)этиламино)- и 1,2-*бис*(гексиламино) и их координационные соединения [18–20],

комплексы с *S,S'*-бис(2-ацетофенон)дитиоглиоксимом или с (*E,E*)-диоксимом с хиноксалином [21, 22]. Подобные комплексы с объемными лигандами могут служить и для создания пористых материалов вследствие образования в кристаллических структурах полостей различной размерности [19].

Нами ранее были получены биядерные комплексы Zn(II) и Mn(II) с дианилинглиоксимом (1,2-бис(фениламино)глиоксимом, DAnH<sub>2</sub>), полученным конденсацией дихлорглиоксима с анилином, а также удалось получить кристаллы этого лиганда в виде гидратных солей [DAnH<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub> [23]. Однако особое значение в синтезе новых диоксимов имеют не только органические заместители, которые образуют их “крылья”, но и функциональные группы последних, которые могут увеличить координационные возможности лигандов. В результате конденсацией *m*-аминобензойной кислоты с дихлорглиоксимом нам удалось получить новый диоксим – ди-*m*-аминобензоилглиоксим (DmabaH<sub>4</sub>) (I), а на его основе – координационные полимеры {[Zn(DmabaH<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)(dmf)] · dmf}<sub>n</sub> (II), {[Cd(DmabaH<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 0.5dmf · 4H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (III) и {[Mn(DmabaH<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)(dmf)] · dmf}<sub>n</sub> (IV). Состав и структура новых соединений Zn(II), Cd(II) и Mn(II) были определены различными физико-химическими методами, в том числе рентгеноструктурным анализом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез ди-*m*-аминобензоилглиоксима (DmabaH<sub>4</sub>) (I).** Дихлорглиоксим массой 0.31 г (0.002 моль) и *m*-аминобензойную кислоту массой 0.55 г (0.004 моль) растворяли в 10 мл CH<sub>3</sub>OH. Смесь перемешивали в течение 15 мин, затем к ней добавляли 0.21 г (0.002 моль) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. К полученному желтовато-белому осадку добавляли 3 мл воды и перемешивали смесь в течение 2 ч, после чего осадок отфильтровывали через воронку Шотта. Полученное вещество сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Выход ~62%.

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3727 (сл), 3629 (сл), 3381 (сл), 3068 (сл), 2898 (сл), 2833 (сл), 2790 (сл), 2683 (сл), 2556 (сл), 1694 (оч. с), 1637 (сп), 1608 (сп), 1585 (сп), 1474 (с), 1448 (сп), 1413 (сп), 1352 (сл), 1308 (сп), 1294 (сл), 1275 (с), 1238 (сп), 1217 (с), 1117 (сл), 1086 (сл), 982 (сп), 973 (сп), 941 (с), 903 (сл), 886 (сл), 818 (сп), 753 (с), 717 (сп), 691 (с), 683 (сп), 672 (сл), 665 (сл), 597 (оч. сл), 565 (сл), 530 (сл), 512 (сл), 482 (сл), 432 (оч. сл), 408 (сл).

	C	H	N
Найдено, %:	53.28;	3.72;	15.51.

C H N

Для C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>

вычислено, %: 53.63; 3.94; 15.65.

**Синтез {[Zn(DmabaH<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)(dmf)] · dmf}<sub>n</sub> (II).** К механической смеси 0.072 г (0.2 ммоль) DmabaH<sub>4</sub> и 0.044 г (0.2 ммоль) Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O добавляли 5 мл dmf, 17 мл метанола и 1.5 мл воды и наблюдали образование студенистой суспензии, которая растворялась при добавлении к теплomu раствору 6 капель HClO<sub>4</sub>. Раствор нагревали еще 5–7 мин, затем его фильтровали и фильтрат оставляли на воздухе при комнатной температуре для кристаллизации. Через 11 сут образовывались блочные бесцветные кристаллы, которые отфильтровывали, промывали два раза метанолом, диэтиловым эфиром и сушили на воздухе до постоянной массы.

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3449 (сл), 3381 (сл), 3220 (сп), 3159 (сл), 2977 (сл), 2943 (сл), 2826 (сл), 2028 (сл), 1650 (с), 1604 (сп), 1499 (сп), 1462 (сп), 1443 (сп), 1409 (сп), 1377 (с), 1307 (сп), 1278 (сп), 1253 (сп), 1061 (оч. с), 1013 (с), 932 (сл), 884 (сл), 818 (сп), 763 (сп), 719 (сл), 687 (с), 665 (сл), 624 (сп), 566 (сл), 507 (сл), 459 (сл).

C H N Zn

Найдено, %: 44.95; 4.88; 14.15; 11.13.

Для C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>9</sub>Zn

вычислено, %: 45.10; 4.82; 14.35; 11.16.

**Синтез {[Cd(DmabaH<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 0.5dmf · 4H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (III).** К механической смеси 0.072 г (0.2 ммоль) DmabaH<sub>4</sub> и 0.052 г (0.2 ммоль) Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O добавляли 5 мл dmf, 15 мл метанола и ~1.5 мл воды. Наблюдали образование студенистой суспензии, которая растворялась при добавлении к теплomu раствору 4 капли HClO<sub>4</sub>. Раствор нагревали в течение еще 5–7 мин, затем его фильтровали и фильтрат оставляли для кристаллизации при комнатной температуре. Через 9 сут образовывались ромбические бесцветные кристаллы, которые отфильтровывали, промывали три раза метанолом, диэтиловым эфиром и сушили на воздухе до постоянной массы.

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3496 (сл), 3305 (сл), 3203 (сл), 2974 (сл), 2936 (сл), 2811 (сл), 1646 (оч. с), 1618 (сп), 1591 (сп), 1536 (сп), 1464 (сп), 1438 (сп), 1380 (с), 1307 (сл), 1283 (сл), 1253 (сл), 1078 (оч. с), 1013 (сп), 940 (сл), 870 (сл), 840 (сл), 801 (сл), 770

(ср), 730 (ср), 689 (сл), 665 (сл), 621 (сл), 511 (сл), 486 (сл), 434 (сл), 420 (сл).

	С	Н	N	Cd
Найдено, %:	34.33;	4.39;	10.25;	18.31.
Для $C_{17.5}H_{27}N_{4.5}O_{12.5}Cd$				
вычислено, %:	34.30;	4.44;	10.29;	18.34.

**Синтез  $\{[Mn(DmabaH_2)(H_2O)(dmf)] \cdot dmf\}_n$  (IV).** К механической смеси 0.072 г (0.2 ммоль)  $DmabaH_4$  и 0.05 г (0.2 ммоль)  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  добавляли 5 мл  $dmf$ , 12 мл  $CH_3OH$  и 1.5 мл  $H_2O$ . После растворения шестев образовывался желто-белый осадок. Смесь нагревали до 60–70°C и добавляли 3 капли  $HClO_4$ , после чего осадок растворялся. Образовавшийся раствор перемешивали в течение 5–7 мин, фильтровали и оставляли на воздухе при комнатной температуре для кристаллизации. Через 5 сут образовывались блочные кристаллы желтого цвета, которые отфильтровывали, промывали два раза метанолом, диэтиловым эфиром и сушили на воздухе до постоянной массы.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3374 (сл), 3175 (сл), 2931 (сл), 1649 (оч. с), 1545 (ср), 1503 (ср), 1487 (сл), 1465 (сл), 1438 (ср), 1388 (оч. с), 1294 (сл), 1279 (сл), 1254 (сл), 1226 (сл), 1159 (сл), 1149 (сл), 1096 (оч. с), 1065 (ср), 994 (с), 945 (с), 915 (сл), 875 (сл), 869 (сл), 816 (сл), 772 (ср), 760 (ср), 728 (с), 695 (с), 672 (оч. с), 661 (оч. с), 644 (сл), 624 (сл), 529 (сл), 507 (сл), 482 (сл), 436 (сл), 421 (сл), 410 (сл).

	С	Н	N	Mn
Найдено, %:	45.82;	4.07;	14.89;	9.14.
Для $C_{22}H_{28}N_6O_9Mn$				
вычислено, %:	45.91;	4.90;	14.61;	9.55.

ИК-спектры регистрировали на спектрометрах Perkin–Elmer 100 FT-IR при 4000–400  $cm^{-1}$  (суспензия в вазелиновом масле) и ATR при 4000–650  $cm^{-1}$ .

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker при 400.13 МГц для  $^1H$  и 100.61 МГц для  $^{13}C$  в DMSO- $d_6$  с использованием TMS в качестве внутреннего эталона. Химические сдвиги ( $\delta$ ), измеренные в миллионных долях (м.д.), относятся к остаточному пику недепротонированного растворителя (2.49 м.д. для  $^1H$  и 39.70 м.д. для  $^{13}C$ ).

**РСА.** Экспериментальные данные для соединений II–IV получены при комнатной температуре (293(2) К) на дифрактометре Xcalibur E ( $MoK_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор). Параметры элементарной ячейки, уточненные по всему массиву, и остальные экспериментальные данные получены с использованием комплекса

программ CrysAlis Oxford Diffraction [24]. Структура соединений решена прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов (SHELX-97) [25]. Положения атомов водорода сольватных молекул воды определены из разностного синтеза Фурье, для остальных рассчитаны геометрически. Все атомы H уточнены изотропно в модели “жесткого тела” с  $U_{эф} = 1.2U_{экр}$  или  $1.5U_{экр}$  соответствующих атомов O, N и C. Характеристики эксперимента и уточнения структуры соединений II–IV приведены в табл. 1, избранные межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2, геометрические параметры водородных связей (ВС) – в табл. 3. Положения и тепловые параметры атомов соединений II–IV депонированы в КБСД (CIF files CCDC № 2004634 (II), 2004635 (III), 2004636 (IV)); deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектре  $DmabaH_4$  присутствует слабое поглощение в виде двух широких полос при 3727 и 3629  $cm^{-1}$ , которые относятся к колебаниям  $\nu(OH)$  оксимных групп [26]. Очень узкую полосу средней интенсивности при 3381  $cm^{-1}$  следует отнести к первому обертону колебаний  $\nu(C=O)$  [27]. Широкая интенсивная и сложная полоса в области 3290–2930  $cm^{-1}$  отвечает колебаниям  $\nu(OH)$ ,  $\nu(NH)$  и  $\nu(CH)$ . В области 2900–2500  $cm^{-1}$  проявляется группа из шести полос поглощения, обусловленная в основном колебаниями связанной карбоксильной группы и характерная для карбоновых кислот [28]. Самая интенсивная полоса спектра проявляется при 1694  $cm^{-1}$  и относится к  $\nu(C=O)$  [28, 29], а плечо на низкочастотной стороне этой полосы при 1671  $cm^{-1}$  – к  $\nu(C=N)$ . Полоса поглощения амида II для вторичных амидов проявляется при 1637  $cm^{-1}$ , а полосы, характерные для бензольного кольца, – при 1608, 1585, 1481 и 1447  $cm^{-1}$ . Полосу поглощения высокой интенсивности при 1275  $cm^{-1}$  можно отнести к  $\nu(C-O)/\delta(O-H)$  [29], а полосу средней интенсивности при 941  $cm^{-1}$  – к  $\nu(N-O)$  [26]. Внеплоскостные деформационные колебания C–H в случае 1,3-замещенного бензольного кольца для изолированного атома водорода проявляются при 819  $cm^{-1}$ , а для трех смежных атомов водорода – при 753  $cm^{-1}$  [30]. Наличие полосы  $\nu(NH)$  и отсутствие интенсивной полосы  $\nu(C-Cl)$  при 800–850  $cm^{-1}$  [30] показывают, что конденсация между дихлорглиоксимом и *m*-аминобензойной кислотой произошла и продукт не является смесью веществ.

В ИК-спектрах соединений II–IV присутствуют полосы колебаний  $\nu(OH)$  оксимных групп при

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для соединений II–IV

Параметры	Значение		
	II	III	IV
Эмпирическая формула	$C_{22}H_{28}N_6O_9Zn$	$C_{17.5}H_{27}CdN_{4.5}O_{12.5}$	$C_{22}H_{28}MnN_6O_9$
<i>M</i>	585.87	612.83	575.44
Сингония	Моноклинная	Ромбическая	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$Pbcn$	$P2_1/c$
Параметры элементарной ячейки			
<i>a</i> , Å	10.7100(3)	19.1582(11)	10.7304(5)
<i>b</i> , Å	20.8726(7)	13.2517(6)	20.7785(15)
<i>c</i> , Å	12.1886(4)	20.5981(10)	12.3733(8)
$\alpha$ , град	90	90	90
$\beta$ , град	110.812(4)	90	111.246(6)
$\gamma$ , град	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2546.96(14)	5229.4(5)	2571.3(3)
<i>Z</i>	4	8	4
$\rho$ (выч), г/см <sup>3</sup>	1.528	1.557	1.486
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.027	0.901	0.576
<i>F</i> (000)	1216	2492	1196
Размеры кристалла, мм	0.25 × 0.15 × 0.10	0.2 × 0.03 × 0.02	0.3 × 0.12 × 0.07
Область $\theta$ , град	3.30–25.50	2.90–25.05	3.292–25.25
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 12,$ $-25 \leq k \leq 16,$ $-9 \leq l \leq 14$	$-15 \leq h \leq 22,$ $-15 \leq k \leq 10,$ $-24 \leq l \leq 22$	$-12 \leq h \leq 11,$ $-24 \leq k \leq 16,$ $-8 \leq l \leq 14$
Число измеренных/независимых рефлексов ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	10 631/4729 (0.0414)	11 072/4586 (0.0867)	9176/4628 (0.0595)
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	3491	2475	2611
Полнота съемки, %	99.8 ( $\theta = 25.24^\circ$ )	99.1 ( $\theta = 25.05^\circ$ )	99.6 ( $\theta = 25.24^\circ$ )
Число уточняемых параметров	347	318	350
GOOF	1.002	1.000	1.003
<i>R</i> -факторы ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0484,$ $wR_2 = 0.1029$	$R_1 = 0.0666,$ $wR_2 = 0.1185$	$R_1 = 0.0592,$ $wR_2 = 0.0594$
<i>R</i> -факторы (по всему массиву)	$R_1 = 0.0737,$ $wR_2 = 0.1135$	$R_1 = 0.1449,$ $wR_2 = 0.1385$	$R_1 = 0.1223,$ $wR_2 = 0.1195$
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}, e \text{ \AA}^{-3}$	0.430, -0.410	0.770, -0.512	0.382, -0.298

3449 (II), 3496 (III) и 3374 см<sup>-1</sup> (IV), а также  $\nu(N-H)$  при 3220 (II), 3203 (III) и 3175 см<sup>-1</sup> (IV). Сложные по контуру интенсивные полосы поглощения в интервале 1700–1580 см<sup>-1</sup> могут быть рассмотрены как результат перекрытия полос колебаний  $\nu(C=N)_{\text{оксим}}$  в виде плеча на высокочастотной стороне интенсивной полосы,  $\nu(C=O)_{\text{dmf}}$  и  $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}-)$ . Интенсивные полосы поглощения  $\nu_{\text{с}}(\text{COO}-)$  наблюдаются в интервале 1377–1388 см<sup>-1</sup>.

В ИК-спектрах соединений II–IV, в отличие от спектра некоординированного диоксида, в об-

ласти 1150–1000 см<sup>-1</sup> проявляются очень интенсивные и широкие полосы поглощения, относящиеся к  $\nu(C-O)$  или к  $\nu(C-O) + \delta(O-H)$  [29].

Деформационные внеплоскостные колебания  $\nu(C-H)$  бензольного кольца, характеризующие тип замещения (1,3-), проявляются для изолированного и трех смежных атомов водорода: 818 и 763 (II), 821 и 769 (III), 817 и 762 (IV) см<sup>-1</sup> соответственно [29, 30].

В спектре ЯМР <sup>1</sup>H DmabaH<sub>4</sub> присутствуют 4 мультиплетных сигнала в области 6.88–7.42 м.д.,

**Таблица 2.** Межатомные расстояния (*d*) и валентные углы ( $\omega$ ) в координационных полиэдрах соединений II–IV

Связь	II (M = Zn)	III (M = Cd)	IV (M = Mn)
	<i>d</i> , Å		
M(1)–N(1)	2.227(2)	2.319(6)	2.245(3)
M(1)–N(2)	2.135(3)	2.390(6)	2.308(3)
M(1)–O(1w)	2.145(2)	2.305(6)	2.202(3)
M(1)–O(1D)/O(2w)	2.192(3)	2.307(5)	2.214(3)
M(1)–O(3) <sup>#2/#1</sup>	2.023(2)	2.233(5)	2.054(3)
M(1)–O(6) <sup>#1/#2</sup>	1.986(2)	2.217(5)	2.077(3)
Угол	$\omega$ , град		
N(1)MN(2)	74.98(10)	69.0(2)	72.58(12)
N(1)MO(1w)	84.42(10)	90.2(2)	92.99(12)
N(1)MO(1D)/O(2w)	89.11(11)	94.5(2)	87.39(14)
N(1)MO(3) <sup>#2/#1</sup>	169.85(10)	96.2(2)	165.78(11)
N(1)MO(6) <sup>#1/#2</sup>	96.40(10)	170.2(2)	93.56(12)
N(2)MO(1w)	94.19(10)	87.7(2)	84.65(12)
N(2)MO(1D)/O(2w)	88.44(11)	92.2(2)	88.91(13)
N(2)MO(3) <sup>#2/#1</sup>	96.33(10)	165.3(2)	93.76(12)
N(2)MO(6) <sup>#1/#2</sup>	169.96(9)	101.1(2)	165.39(13)
O(1w)MO(1D)/O(2w)	172.12(10)	175.0(2)	173.08(13)
O(1w)MO(3) <sup>#2/#1</sup>	91.10(10)	91.9(2)	89.56(13)
O(1w)MO(6) <sup>#1/#2</sup>	90.01(10)	89.1(2)	91.63(12)
O(1D)/O(2w)MO(3) <sup>#2/#1</sup>	96.00(11)	89.5(2)	88.33(14)
O(1D)/O(2w)MO(6) <sup>#1/#2</sup>	86.25(11)	86.0(2)	95.23(13)
O(3) <sup>#2/#1</sup> MO(6) <sup>#1/#2</sup>	92.70(9)	93.6(2)	100.35(11)

Преобразования симметрии: II – <sup>#1</sup>*x* – 1, *y*, *z*; <sup>#2</sup>*x* – 1, –*y* + 1/2, *z* – 1/2; III – <sup>#1</sup>–*x* + 1/2, –*y* + 1/2, *z* – 1/2; <sup>#2</sup>*x*, –*y* + 1, *z* – 1/2; IV – <sup>#1</sup>*x* + 1, *y*, *z*; <sup>#2</sup>*x* + 1, –*y* + 1/2, *z* + 1/2.

принадлежащие ароматическому кольцу. Сигнал при 8.38 м.д. принадлежит атому водорода группы NH, а сигнал при 10.61 м.д. – атому водорода оксимной группы. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C присутствуют сигналы в области 120.69–128.99 м.д., принадлежащие третичным атомам углерода в ароматическом кольце. С использованием комбинированных спектров HSQC и HMBC полученные сигналы были отнесены: 167.71 м.д. – к атому углерода карбоновой группы, 142.91 м.д. – к атому углерода оксимной группы и 140.39 м.д. – к четвертичному атому углерода ароматического кольца.

В протонном спектре соединения II помимо сигналов атомов водорода диоксимного лиганда наблюдаются сигналы атомов водорода dmf (2.71, 2.87 и 7.92 м.д.) в соотношении 1 : 1 к лиганду DmabH<sub>2</sub>. Сигнал атома водорода оксимной группы претерпевает смещение в сильном поле на 0.79 м.д. по сравнению со спектром свободного лиганда. В углеродном спектре этого соединения химические смещения сигнала атомов углерода

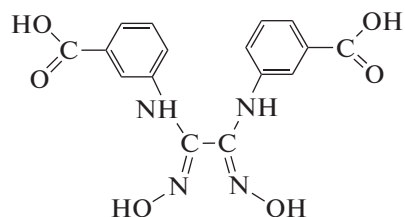
не превышают 3 м.д. по сравнению со спектром свободного лиганда. В протонном спектре соединения III наблюдается незначительное смещение сигнала ароматического кольца на ~0.03 м.д. по сравнению со спектром свободного лиганда, но более значительному смещению (на 0.2 м.д.) подвергается сигнал оксимной группы. В углеродном спектре соединения III по сравнению со спектром свободного лиганда значительные сдвиги сигналов не наблюдаются. В спектрах соединений II и III присутствуют одиночные сигналы в диапазоне 31.27–36.47 м.д. с разницей в 0.1 м.д., относящиеся к метильным группам dmf.

В новом гетерофункциональном диоксиме DmabH<sub>4</sub> (I), полученном конденсацией *m*-аминобензойной кислоты с дихлорглиоксимом, к оксимным донорным атомам N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, которые могут участвовать в образовании координационных связей, добавились атомы кислорода карбоксильных групп аминобензойных фрагментов. Такое расположение двух карбоксильных групп в

Таблица 3. Геометрические параметры внутри- и межмолекулярных водородных связей в структуре II–IV

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Преобразование симметрии для A
	D–H	H...A	D...A		
II					
O(1)–H(1)···O(5)	0.82	1.90	2.695(3)	163	$x - 1, y, z$
O(2)–H(2)···O(4)	0.82	1.83	2.615(3)	160	$x - 1, -y + 1/2, z - 1/2$
N(4)–H(4)···O(2D)	0.86	2.05	2.873(4)	159	$x, y, z$
O(1w)–H(1)···O(5)	0.85	1.99	2.825(3)	166	$x - 1, -y + 1/2, z - 1/2$
O(1w)–H(2)···O(4)	0.87	2.05	2.920(3)	175	$x - 1, y, z$
III					
O(1)–H(1)···O(4)	0.82	1.79	2.599(7)	168	$x, -y + 1, z - 1/2$
O(2)–H(2)···O(5)	0.82	1.86	2.660(7)	164	$-x + 1, -y + 1/2, z - 1/2$
N(3)–H(3)···O(5w)	0.86	2.13	2.922(8)	154	$x - 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$
N(4)–H(4)···O(6w)	0.86	2.18	2.888(8)	140	$-x + 1/2, y - 1/2, z$
O(1w)–H(1)···O(3w)	0.72	2.04	2.743(8)	165	$-x + 1/2, y - 1/2, z$
O(1w)–H(2)···O(5)	0.81	1.95	2.729(7)	161	$x, -y + 1, z - 1/2$
O(2w)–H(1)···O(4)	0.83	1.95	2.781(7)	179	$-x, y, -z + 1/2$
O(2w)–H(2)···O(1D)	0.86	1.98	2.84(2)	179	$-x + 1, -y + 1/2, z - 1/2$
O(3w)–H(1)···O(4)	0.90	2.03	2.923(9)	174	$x, -y + 1, z - 1/2$
O(3w)–H(2)···O(2)	0.89	2.22	3.109(9)	178	$-x + 1/2, y + 1/2, z$
O(4w)–H(1)···O(1D)	0.91	1.75	2.63(2)	162	$x, y, z$
O(4w)–H(2)···O(6)	0.90	2.06	2.953(9)	172	$x, y, z$
O(5w)–H(1)···O(4w)	0.81	1.88	2.691(8)	178	$x, y, z$
O(6w)–H(1)···O(4w)	0.89	2.12	3.002(10)	178	$-x + 1/2, y + 1/2, z$
O(6w)–H(2)···O(3w)	0.98	2.20	3.174(10)	178	$x, y, z$
IV					
O(1)–H(1)···O(5)	0.82	1.87	2.670(4)	165	$x + 1, -y + 1/2, z + 1/2$
O(2)–H(2)···O(4)	0.82	1.99	2.783(4)	163	$x + 1, y, z$
N(4)–H(1)···O(2D)	0.86	2.67	3.229(5)	124	$x, -y + 1/2, z - 1/2$
O(1w)–H(1)···O(4)	0.86	2.03	2.812(5)	152	$x + 1, -y + 1/2, z + 1/2$
O(1w)–H(2)···O(5)	0.86	2.16	2.874(4)	140	$x + 1, y, z$

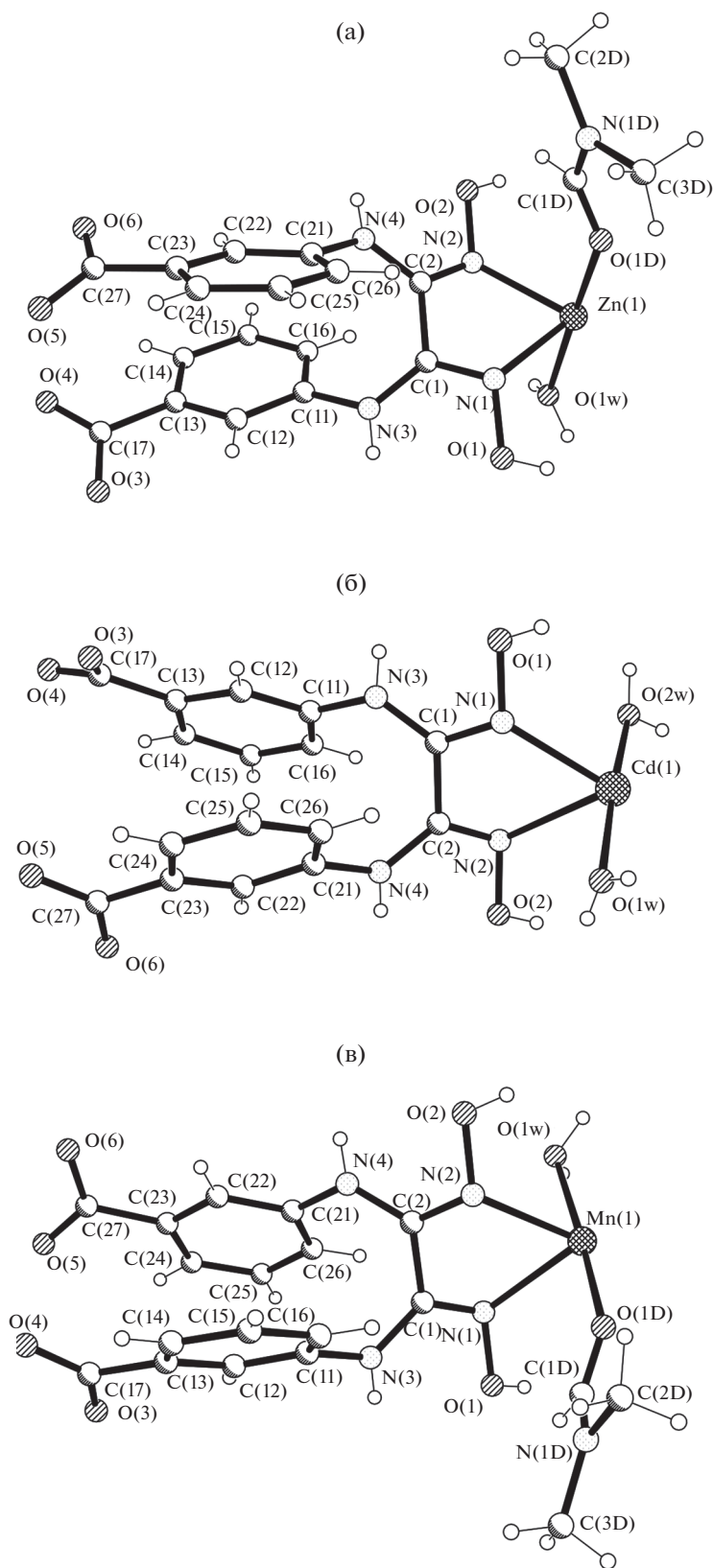
DmabaH<sub>4</sub> (схема) предполагает его использование в качестве мостиковых лигандов и возможность получения как полиядерных координационных соединений, так и координационных полимеров без вовлечения дополнительных мостиковых лигандов.

Схема 1. Структурная формула молекулы DmabaH<sub>4</sub>.

На основе I синтезированы три новых координационных полимера переходных металлов Zn(II), Cd(II) и Mn(II) состава

$\{[\text{Zn}(\text{DmabaH}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})] \cdot \text{dmf}\}_n$  (II),  $\{[\text{Cd}(\text{DmabaH}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{dmf} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (III) и  $\{[\text{Mn}(\text{DmabaH}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})] \cdot \text{dmf}\}_n$  (IV).

Соединения II и IV кристаллизуются в моноклинной пр. гр.  $P2_1/c$ , а соединение III – в ромбической пр. гр.  $Pbcn$  (табл. 1). В независимой части элементарных ячеек II–IV находятся по одному атому металла и одному лиганду DmabaH<sub>2</sub> в общих положениях, молекулы воды и dmf в разных соотношениях. Часть последних координируется к комплексообразователю (рис. 1a–1в), часть находится в кристалле в виде кристаллизационных молекул. Лиганд (DmabaH<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> вовлечен в образование соединения как дианион, при этом депротонируются лишь карбоксильные группы. Лиганд (DmabaH<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> в II–IV координируется к атомам металла тетраденатно, используя донорный набор N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. При этом, если к одному атому мета-



**Рис. 1.** Структура независимых фрагментов координационных полимеров Zn(II) (а), Cd(II) (б) и Mn(II) (в) с нумерацией атомов (соединения II–IV соответственно).

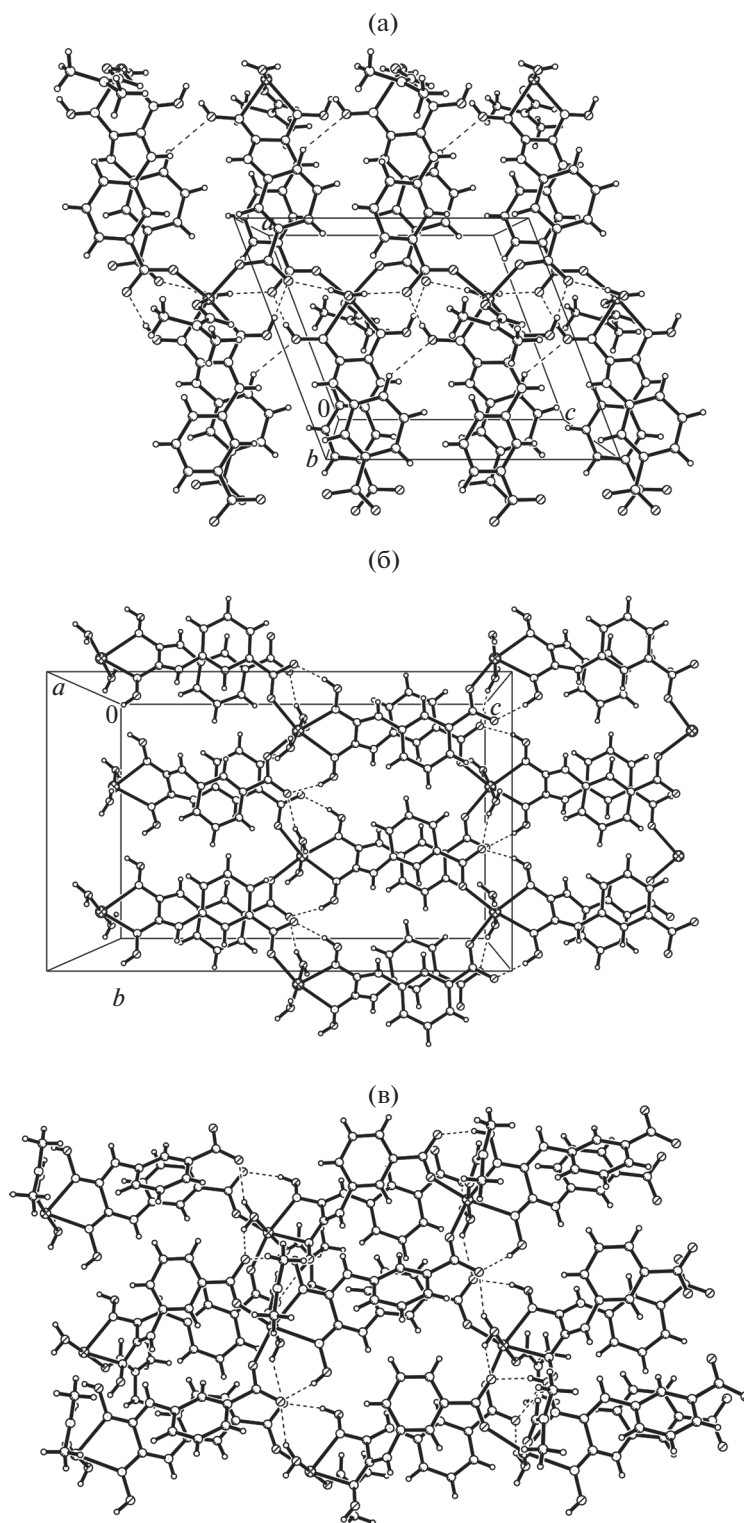


Рис. 2. Структура координационных полимеров Zn(II) (а), Cd(II) (б) и Mn(II) (в) в соединениях II–IV.

ла он координируется двумя атомами азота диоксимного фрагмента бидентатно-хелатно, образуя пятичленные металлоциклы, то к двум другим атомам металла — монодентатно через два атома

кислорода, принадлежащих карбоксильным группам двух различных бензойных фрагментов. Таким образом,  $(DmabaH_2)^{2-}$  в II–IV вовлечен в образование комплексов как мостиковый лиганд,



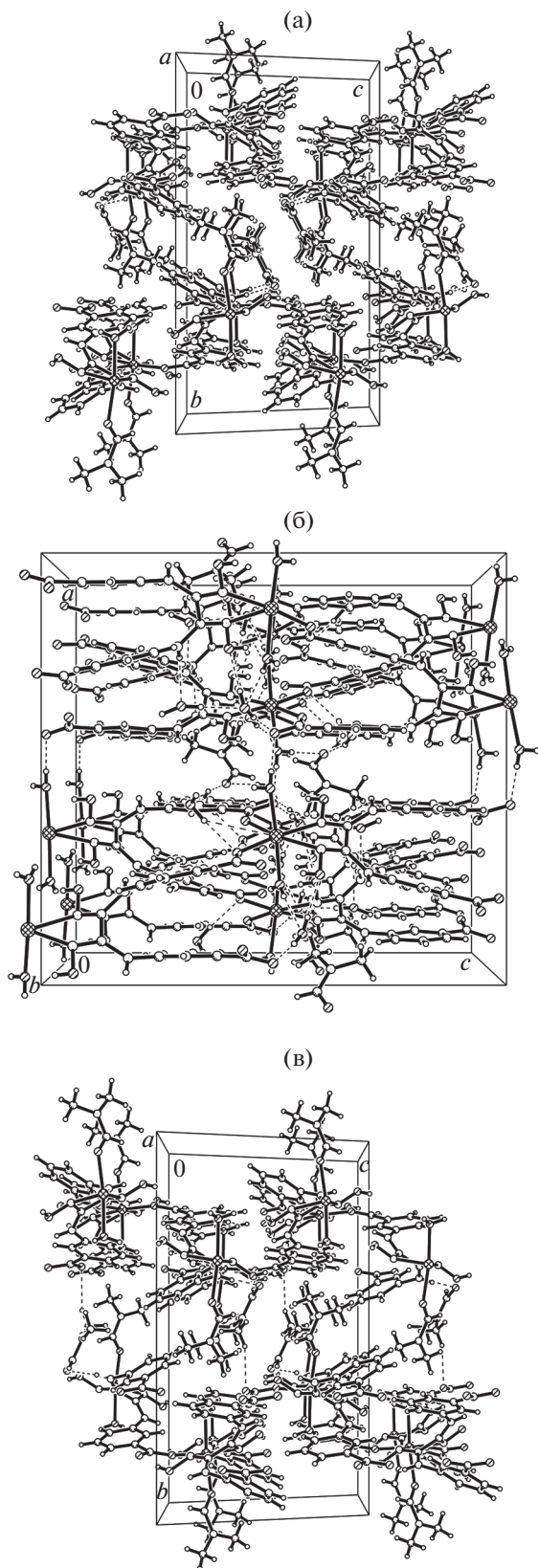


Рис. 3. Фрагменты упаковок в II (а), III (б), IV (в).

формируя в кристалле координационные 2D-полимеры. Окружение каждого атома металла в II–IV образовано донорным набором  $N_2O_2$  трех лигандов  $(DmabaH_2)^{2-}$ , и эти атомы находятся в экваториальной плоскости октаэдрического координационного полиэдра. Дополняют формирование полиэдров Zn(II), Cd(II) и Mn(II) два атома кислорода, принадлежащие в II и IV одной молекуле воды и одной – dmf, а в III – двум молекулам воды. В результате октаэдрические координационные полиэдры атомов металла в II–IV образованы одинаковым набором донорных атомов  $N_2O_4$ . Значения межатомных расстояний M–O в II–IV находятся в интервалах 1.986(2)–2.192(2), 2.217(5)–2.307(5) и 2.054(3)–2.202(3) Å соответственно, расстояния M–N равны 2.135(3) и 2.227(3)/2.319(6), 2.390(6)/2.245(3) и 2.308(3) Å соответственно (табл. 2).

В кристаллах II–IV обнаружена система внутри- и межмолекулярных водородных связей. Во всех трех соединениях можно выделить внутримолекулярные ВС O(оксим)–H···O(карб), образующие два семичленных псевдометаллоцикла, стабилизирующие слои координационных полимеров (рис. 2а–2в, табл. 3). При этом координированные молекулы воды как в II, так и в IV одинаково образуют по две внутримолекулярные ВС O(w)–H···O(карб), а в III также обнаружены две подобные связи O(w)–H···O(карб), образованные обеими координированными молекулами воды O(1w) и O(2w). В результате в слоях координационных полимеров II–IV можно выделить цепочки, сформированные внутримолекулярными ВС O(оксим)–H···O(карб) и O(w)–H···O(карб). В изоморфных кристаллах II и IV кристаллизационные молекулы dmf связаны с полимерным каркасом межмолекулярными ВС N–H···O, в которых донором протона выступает группа NH лиганда  $(DmabaH_2)^{2-}$  (рис. 3а, 3в, табл. 3). В III, который отличается от II и IV и количеством координированных и кристаллизационных молекул воды (соотношение металл : кристаллизационные молекулы воды = 1 : 4), последние играют важную роль в образовании кристаллической структуры (рис. 3б, табл. 3). В кристалле III кристаллизационные молекулы воды O(3w)–O(6w) связаны как с координационным полимером Cd(II) межмолекулярными ВС O(w)–H···O(w) и N–H···O(w), в которых донорами протонов выступают обе координированные молекулы воды и обе аминогруппы –NH лиганда  $(DmabaH_2)^{2-}$ , так и между собой ВС O(w)–H···O(w), а молекулы dmf связаны с полимерным каркасом и кристаллизационными молекулами воды подобными межмолекулярными ВС O(w)–H···O.

Таким образом, введение в диоксим фрагментов, содержащих функциональные донорные группы, увеличило дентатность лиганда, а их рас-

положение по отношению к оксимной группе привело к изменению функции самого лиганда. В результате, если классические нейтральные диоксимины и диоксимат-анионы координируются к атомам металла в основном N,N-бидентатно-хелатным способом, то новый ди-*m*-аминобензоилглиоксим вовлечен в образование соединений переходных металлов Zn(II), Cd(II) и Mn(II) как мостиковый лиганд.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaghi O.M., Davis C.E., Li G., Li H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 12. P. 2861. <https://doi.org/10.1021/ja9639473>
2. *Janiak Ch.* // *Dalton Trans.* 2003. № 14. P. 2781. <https://doi.org/10.1039/b305705b>
3. *Perry J.J., Perman J.A., Zaworotko M.J.* // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1400. <https://doi.org/10.1039/b807086p>
4. *Yang W., Lin X., Blake A.J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 23. P. 11067. <https://doi.org/10.1021/ic901429u>
5. *Чугаев Л.А.* // Избр. тр. М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 1. 639 с.
6. *Coropceanu E., Rija A., Lozan V. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. № 2. P. 814. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01402>
7. *Coropceanu E.B., Croitor L., Wicher B. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. V. 362. P. 2151. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.09.047>
8. *Croitor L., Coropceanu E.B., Siminel A.V. et al.* // *Cryst. EngComm.* 2012. V. 14. № 10. P. 3750. <https://doi.org/10.1039/c2ce00020b>
9. *Coropceanu E., Croitor L., Siminel A. et al.* // *Polyhedron.* 2016. V. 109. P. 107. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.01.043>
10. *Croitor L., Coropceanu E., Duca Gh. et al.* // *Polyhedron.* 2017. V. 129. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.03.026>
11. *Endres H., Knieszner A.* // *Acta Crystallogr.* 1984. V. C40. № 5. P. 770. <https://doi.org/10.1107/S0108270184005679>
12. *Belombe M.M., Nenwa J., Kouamo J.S.T.W. et al.* // *Acta Crystallogr.* 2012. V. C68. № 5. P. m131. <https://doi.org/10.1107/S0108270112016435>
13. *Kawata S., Kitagawa S., Machida H. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1995. V. 229. № 1–2. P. 211. [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(94\)04247-S](https://doi.org/10.1016/0020-1693(94)04247-S)
14. *Croitor L., Coropceanu E.B., Siminel A.V. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. № 8. P. 3536. <https://doi.org/10.1021/cg200465f>
15. *Endres H., Nothe D., Rossato E., Hatfield W.E.* // *Inorg. Chem.* 1984. V. 23. № 22. P. 3467. <https://doi.org/10.1021/ic00190a008>
16. *Allen F.H.* // *Acta Crystallogr.* 2002. V. B58. № 3–1. P. 380. <https://doi.org/10.1107/s0108768102003890>
17. *Yuksel F., Gurek G., Durmus M. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2008. V. 361. № 1. P. 2225. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.11.019>
18. *Durmus M., Ahsen V., Luneau D., Pecaut J.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2004. V. 357. № 1. P. 588. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.05.004>
19. *Gumus G., Ahsen V., Lebrun C. et al.* // *New J. Chem.* 2004. V. 28. № 2. P. 177. <https://doi.org/10.1039/b307783g>
20. *Yuksel F., Gumus G., Gurol I. et al.* // *Dalton Trans.* 2008. № 2. P. 241. <https://doi.org/10.1039/B707930C>
21. *Kabay N., Altunbaş A.K., Misir M.N., Gok Y.* // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2012. V. 74. № 1–4. P. 285. <https://doi.org/10.1007/s10847-012-0114-z>
22. *Ocak U., Kantekin H., Gok Y., Misir M.N.* // *New J. Chem.* 2003. V. 27. № 8. P. 1251. <https://doi.org/10.1039/b207693b>
23. *Уреке Д., Булхак И., Ружа А. и др.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 12. С. 720. [Ureche D., Bulhac I., Rija A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. № 12. P. 843. <https://doi.org/10.1134/S107032841912008X>]
24. CrysAlis RED, O.D.L. Version 1.171.34.76, 2003.
25. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* 2008. V. A64. № 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
26. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика – Физико-химические свойства, методики, библиография / Пер. с англ. Розенберга Е.Л. и Коппель С.И. М.: Мир, 1976. 541 с.
27. *Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О., Федуллина Т.Р.* Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 29 с.
28. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М., 2012. 54 с.
29. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. под ред. Пентина Ю.А. М.: Изд-во иностр. литер., 1963. 592 с.
30. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Пер. с англ. под ред. Мальцева А.А. М.: Мир, 1965. 216 с.