

УДК 548.31

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ БЕНЗОАТ- И ФЕНИЛАЦЕТАТ-ИОНОВ В СТРУКТУРАХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3d-МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. М. О. Карасев¹, *, В. А. Фомина¹, И. Н. Карасева², Д. В. Пушкин¹

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

²Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

*e-mail: maxkarasev@inbox.ru

Поступила в редакцию 20.07.2022 г.

После доработки 18.09.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

В рамках стереоатомной модели строения кристаллов с использованием характеристик полиэдров Вороного–Дирихле осуществлен кристаллохимический анализ бензоат- и фенилацетатсодержащих соединений 3d-металлов. Рассмотрены типы координации бензоат- и фенилацетат-анионов по отношению к переходным металлам от Ti до Zn. Выявлено влияние типа координации на характеристики связей М–О в структурах кристаллов. Осуществлена количественная оценка электронодонорной способности бензоат- и фенилацетат-анионов по отношению к 3d-металлам, базирующаяся на правиле 18 электронов.

Ключевые слова: полиэдры Вороного–Дирихле, кристаллохимический анализ, кристаллохимические формулы, типы координации, бензоаты, фенилацетаты, правило 18 электронов, электронодонорная способность

DOI: 10.31857/S0132344X23700226, EDN: FZCIBQ

В последние десятилетия карбоксилатные комплексы металлов привлекают внимание исследователей в качестве перспективных прекурсоров в дизайне кристаллов и, в частности, в создании металлоорганических каркасов [1]. Основное внимание уделяется полифункциональным соединениям, например авторами [2, 3] описываются металлоорганические каркасы, построенные на основе производных бензойной кислоты и способные осуществлять сорбцию углекислого газа, а также ионов радиоактивных элементов. В базе структурных данных [4] содержатся сведения более чем о 2500 структурах, содержащих в своем составе одновременно бензоат-ионы и 3d-металлы и около 100 структурах, включающих в себя ионы 3d-металлов и фенилацетат-ионы.

Поскольку бензойную и фенилуксусную кислоты следует рассматривать в качестве родоначальников ряда ароматических карбоновых кислот, было интересно установить особенности основных типов координации, которые анионы данных кислот проявляют по отношению к ионам переходных металлов 4 периода, а также установить их электронодонорную способность.

МЕТОДИКА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сведения о строении бензоат- и фенилацетатсодержащих комплексов 3d-металлов были отобраны из базы кристаллоструктурных данных [4] с использованием комплекса программ TOPOS [5]. Данные о структуре рассматривали лишь в том случае, если они удовлетворяли следующим требованиям: структура решена с ненулевым фактором недовостановленности $R < 0.1$ и в ней отсутствует статистическое разупорядочение атомов 3d-металлов и бензоат- или фенилацетат-ионов. Указанным требованиям удовлетворяли 778 структур, содержащих в своем составе 1840 кристаллографически неэквивалентных бензоат-ионов, а также 60 структур, включающих 130 кристаллографически разных фенилацетат-анионов. Полный перечень всех изученных соединений можно получить у авторов по адресу: maxkarasev@inbox.ru.

Кристаллохимический анализ проводили в рамках стереоатомной модели строения кристаллов с использованием характеристик полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) [6–8].

Для определения координационных чисел атомов 3d-металлов использовали метод пересекающихся сфер [9].

Таблица 1. Типы координации бензоат- и фенилацетат-ионов атомами 3d-металлов в структурах кристаллов*

Тип координации	Бензоат-ионы		Фенилацетат-ионы	
	<i>N</i>	<i>n</i> , %	<i>N</i>	<i>n</i> , %
<i>M</i> ¹	358	19.5	27	20.8
<i>M</i> ²			2	1.5
<i>B</i> ²	1168	63.5	77	59.2
<i>B</i> ³	18	1.0	2	1.5
<i>B</i> ⁴	2	0.1		
<i>B</i> ⁰¹	184	10.0	15	11.5
<i>B</i> ¹¹	39	2.1	6	4.6
<i>B</i> ²¹	10	0.5		
<i>H</i> ⁰⁰⁰⁰⁰¹	61	3.3	1	0.8
Всего	1840	100	130	100

* *N* — число кристаллографических сортов ионов; *n* — содержание в выборке.

ТИПЫ КООРДИНАЦИИ БЕНЗОАТ- И ФЕНИЛАЦЕТАТ-ИОНОВ

Согласно данным табл. 1, бензоат-анионы по отношению к 3d-металлам способны проявлять восемь различных типов координации, при этом в связывании могут участвовать как атомы кислорода карбоксильной группы, несущие неподеленные электронные пары, так и бензольное кольцо благодаря наличию в нем π-электронной плотности. Обозначение типов координации в табл. 1 дано в соответствии с методикой [10]. Координация атомов металла посредством карбоксильной группы делает бензоат-ион либо монодентатным (когда в связывании металла участвует один атом О), либо бидентатным (когда в связывании металла участвуют оба атома О) лигандом. Благодаря двум неподеленным электронным парам на каждом из атомов кислорода карбоксильной группы ионы PhCOO[−] могут образовывать от одной до четырех химических связей М—О.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, бензоат-анион способен выступать в качестве монодентатного лиганда, проявляя тип координации *M*¹ в 19.5% случаев (358 бензоат-ионов из 1840). В этом случае ион PhCOO[−] образует одну химическую связь с атомом металла, как это показано на рис. 1а. Подобный тип координации ионов PhCOO[−] встречается для всех 3d-металлов за исключением скандия (табл. 2). Следует отметить, что информация о комплексных соединениях скандия, атомы которого координируют бензоат-ионы, в базе данных [4] отсутствует.

Тип координации *B*² для бензоат-ионов оказывается самым распространенным — 1168 комплексов из 1840, что составляет ~63.5% (табл. 1). В

этом случае ионы PhCOO[−] координируются каждым атомом О по одному атому металла (рис. 1б), благодаря чему могут образовываться многоядерные комплексы. Например, структура тригидрата бензоата кобальта(II) Co(PhCOO)₂ · 3H₂O {WIJCAW} [11] включает в себя бензоат-анион, проявляющий тип координации *B*² и связывающий по два атома кобальта, в результате структура кристалла включает в себя бесконечные цепи, повторяющееся звено которых имеет состав [Co₂(PhCOO)₂(H₂O₄)] (рис. 2). Здесь и далее в фигурных скобках, стоящих за формулой соединения, указан буквенный код, под которым кристаллоструктурные и библиографические данные для вещества зарегистрированы в базе данных [4]. Как и в случае типа координации *M*¹, тип координации *B*² для ионов PhCOO[−] встречается для всех 3d-металлов от Ti до Zn (табл. 2).

Тип координации бензоат-анионов, при котором PhCOO[−] связывает три или четыре атома металла проявляется достаточно редко. Так, тип *B*³ встречается всего для 18 бензоат-анионов из 1840, что составляет около 1% от всей выборки (табл. 1). В этом случае один из атомов кислорода карбоксильной группы PhCOO[−] образует одну химическую связь М—О, в то время как другой атом О использует обе неподеленные электронные пары для связывания с атомом металла, в результате чего он участвует в реализации сразу двух химических связей М—О, как это показано на рис. 1в. Согласно данным табл. 2, такой тип координации реализуется в случае связывания ионов *M*²⁺ (*M* = Mn, Ni и Zn) и *M*³⁺ (*M* = Mn и Fe). Образование четырех связей М—О в случае типа координации *B*⁴ (рис. 1г) проявляется всего в одной структуре Zn₄(Hfac)₂L₂(PhCOO)₂ {LEKMEV} [12] (Hfac = гексафторацетилацетонат-анион, L = 2,2'-(этан-1,2-диил-бис((метилимино)метиле))бис(4,6-диметилфенолят)), в которой бензоат-ионы, связывая атомы цинка, реализуют островной четырехъядерный комплекс.

Третьим по частоте реализации типом координации бензоат-анионов является бидентатно-циклический способ связывания *B*⁰¹, при котором оба атома кислорода карбоксильной группы образуют связи с одним и тем же атомом металла (рис. 1д). Такой тип координации встречается для 184 ионов PhCOO[−] и реализуется для всех металлов от Ti до Zn.

Бензоат-ионы, реализующие типы координации *B*¹¹ (39 PhCOO[−] ионов) и *B*²¹ и (10 PhCOO[−] ионов), одновременно связывают два или три атома металла (рис. 1е и 1ж), соответственно, при этом такие бензоат-анионы одновременно выполняют роль как бидентатно-циклических, так и бидентатно-мостиковых лигандов. Например, в структуре Zn(C₉H₁₇N₂O)(PhCOO) · 2CH₂Cl₂ {BAQLEN} [13]

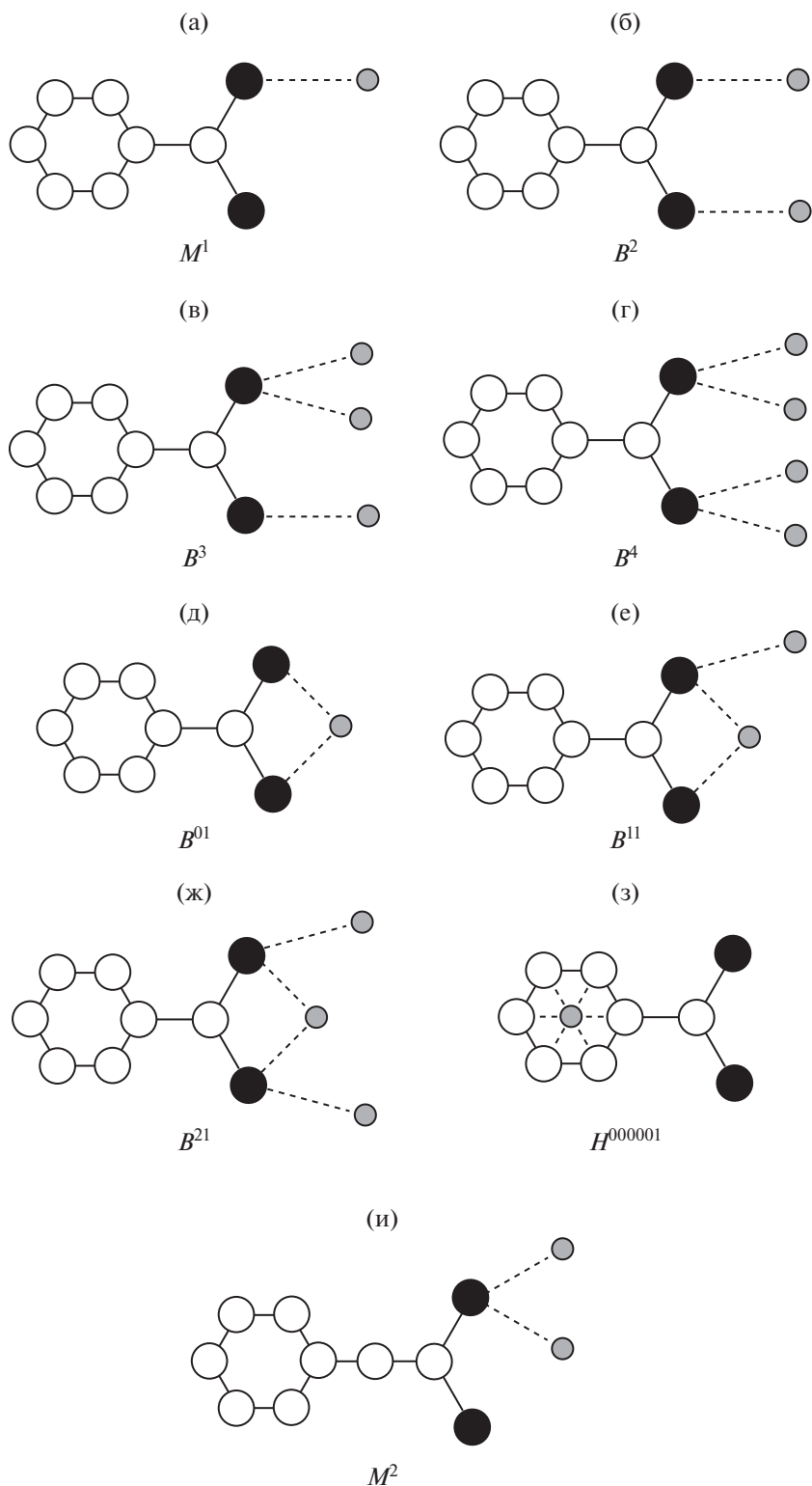


Рис. 1. Типы координации бензоат- (а–з) и фенилацетат-ионов (а–и). Белые кружки — атомы С, черные — атомы О, серые — ионы координированных металлов. Для упрощения рисунка атомы Н не показаны.

бензоат-анион проявляет тип координации B^{11} , связывая два атома цинка, с образованием островного двухъядерного комплекса (рис. 3), в то

время как проявление бензоат-анионом типа координации B^{21} приводит к формированию бесконечных цепей, как это наблюдается в структуре

Таблица 2. Электронодонорная способность бензоат- и фенилацетат-ионов по отношению к атомам *3d*-металлов в структурах кристаллов*

Бензоат-анион						
Металл	k	μ	M—O, Å		$E_i, \bar{e}$	$E_L, \bar{e}$
			диапазон	среднее		
Тип координации M^1						
Ti ⁴⁺	6	6	1.91—2.02	1.96(5)	3.1(2)	3.1(2)
V ⁴⁺	2	2	1.98—1.99	1.99(1)	2.91(9)	2.91(9)
Cr ²⁺	1	1	1.97	1.97	2.57	2.57
Cr ³⁺	6	6	1.93—2.30	2.02(14)	2.6(3)	2.6(3)
Cr ⁵⁺	1	1	1.86	1.86	3.62	3.62
Cr ⁶⁺	2	2	1.92—1.93	1.93(1)	3.6(3)	3.6(3)
Mn ⁺	3	3	2.05—2.10	2.08(2)	1.92(2)	1.92(2)
Mn ²⁺	42	42	1.90—2.20	2.11(6)	2.4(2)	2.4(2)
Mn ³⁺	8	8	1.90—2.23	2.12(11)	2.1(2)	2.1(2)
Fe ²⁺	6	6	1.95—2.15	2.05(8)	2.1(2)	2.1(2)
Fe ³⁺	17	17	1.95—2.17	2.00(5)	2.2(2)	2.2(2)
Co ⁺	1	1	1.96	1.96	2.21	2.21
Co ²⁺	53	53	1.92—2.16	2.05(6)	1.9(3)	1.9(3)
Ni ²⁺	49	49	1.91—2.20	2.06(5)	1.6(1)	1.6(1)
Cu ⁺	5	5	1.93—2.09	2.00(7)	1.54(8)	1.54(8)
Cu ²⁺	98	98	1.89—2.68	2.01(15)	1.6(2)	1.6(2)
Zn ²⁺	58	58	1.91—2.22	1.97(5)	1.6(1)	1.6(1)
Тип координации B^2						
Ti ⁴⁺	24	48	1.93—2.19	2.05(6)	2.7(3)	5.5(4)
V ³⁺	12	24	1.99—2.06	2.01(2)	2.66(5)	5.31(7)
V ⁴⁺	8	16	1.96—2.04	2.00(2)	2.79(5)	5.6(1)
Cr ³⁺	14	28	1.94—2.04	1.98(2)	2.53(9)	5.1(2)
Mn ²⁺	64	128	1.94—2.23	2.12(4)	2.3(1)	4.6(2)
Mn ³⁺	91	182	1.91—2.60	2.07(12)	2.3(3)	4.6(4)
Mn ⁴⁺	6	12	2.00—2.17	2.10(6)	2.4(1)	4.9(2)
Fe ²⁺	34	68	1.96—2.34	2.07(6)	2.2(2)	4.4(4)
Fe ³⁺	274	548	1.89—2.72	2.03(5)	2.2(1)	4.3(2)
Co ²⁺	55	110	1.92—2.21	2.03(5)	2.0(2)	4.0(2)
Co ³⁺	7	14	1.90—1.95	1.92(1)	1.97(4)	3.94(8)
Ni ²⁺	44	88	1.92—2.16	2.03(4)	1.7(1)	3.4(2)
Cu ⁺	39	78	1.81—2.25	1.90(7)	1.8(1)	3.7(3)
Cu ²⁺	342	684	1.78—2.81	1.99(11)	1.6(1)	3.3(2)
Zn ²⁺	154	308	1.92—2.21	2.01(5)	1.5(2)	3.1(3)
Тип координации B^3						
Mn ²⁺	3	9	2.13—2.35	2.23(7)	2.6(2)	7.8(4)
Mn ³⁺	9	27	1.98—2.60	2.24(13)	1.9(3)	5.8(1)

Таблица 2. Продолжение

Бензоат-анион						
Металл	k	μ	M—O, Å		$E_i, \bar{e}$	$E_L, \bar{e}$
			диапазон	среднее		
Fe ³⁺	1	3	2.02—2.36	2.19(17)	1.8(3)	5.3
Ni ²⁺	3	9	2.04—2.18	2.10(5)	1.64(9)	4.93(3)
Zn ²⁺	2	4	1.98—2.10	2.05(6)	1.6(1)	4.71(1)
Тип координации B^4						
Zn ²⁺	2	4	2.19—2.25	2.20(3)	1.16(4)	4.65(8)
Тип координации B^{01}						
Ti ³⁺	2	4	2.14—2.16	2.5(1)	2.42(3)	4.85(5)
Ti ⁴⁺	3	6	2.10—2.21	2.15(4)	2.2(2)	4.30(7)
V ⁴⁺	1	2	2.15—2.39	2.27(2)	1.9(5)	3.73
Cr ³⁺	1	2	2.05—2.06	2.06(1)	2.36(1)	4.71
Mn ⁺	1	2	2.01—2.10	2.09(2)	1.67(1)	3.34
Mn ²⁺	13	26	2.16—2.41	2.27(6)	1.8(2)	3.6(2)
Mn ³⁺	5	10	1.95—2.51	2.23(24)	1.8(4)	3.5(2)
Fe ²⁺	7	14	2.04—2.36	2.19(9)	1.7(2)	3.3(1)
Fe ³⁺	4	8	2.06—2.20	2.13(6)	1.8(2)	3.62(8)
Co ²⁺	29	58	1.97—2.77	2.19(17)	1.6(3)	3.2(2)
Ni ²⁺	8	16	1.93—2.12	2.09(8)	1.5(2)	3.0(2)
Cu ⁺	1	2	2.16—2.25	2.21(7)	1.27(9)	2.55
Cu ²⁺	55	110	1.93—2.83	2.30(34)	1.2(4)	2.4(2)
Zn ²⁺	54	108	1.92—2.88	2.27(30)	1.1(4)	2.3(1)
Тип координации B^{11}						
Mn ²⁺	9	27	2.12—2.54	2.27(7)	1.9(2)	5.6(1)
Fe ²⁺	3	9	2.18—2.28	2.22(3)	1.8(1)	5.25(3)
Co ²⁺	5	15	2.01—2.56	2.20(19)	1.6(4)	4.9(3)
Ni ²⁺	3	9	2.03—2.20	2.13(6)	1.5(1)	4.4(4)
Cu ²⁺	9	27	1.94—2.87	2.31(31)	1.3(4)	3.75(8)
Zn ²⁺	10	30	2.00—2.78	2.21(19)	1.2(3)	3.6(2)
Тип координации B^{21}						
Mn ²⁺	7	28	2.12—2.56	2.26(9)	1.9(3)	7.6(6)
Co ²⁺	3	12	1.97—2.73	2.26(26)	1.6(6)	6.2(2)
Металл	k	μ	M—C, Å		$E_i, \bar{e}$	$E_L, \bar{e}$
			диапазон	среднее		
Тип координации H^{000001}						
Cr ⁰	57	342	2.08—2.31	2.21(3)	0.88(6)	5.3(2)
Cr ⁺	4	24	2.10—2.16	2.13(2)	1.08(1)	6.50(1)

Таблица 2. Окончание

Фенилацетат-анион						
Металл	k	μ	M—O, Å		$E_i, \bar{e}$	$E_L, \bar{e}$
			диапазон	среднее		
Тип координации M^1						
Mn ²⁺	4	4	2.10—2.19	2.16(3)	2.3(2)	2.3(2)
Mn ³⁺	2	2	2.13—2.14	2.14(1)	2.19(6)	2.19(6)
Co ²⁺	4	4	1.98—2.13	2.08(7)	1.9(2)	1.9(2)
Ni ²⁺	5	5	2.01—2.05	2.02(2)	1.75(3)	1.75(3)
Cu ²⁺	5	5	1.95—1.98	1.96(1)	1.63(2)	1.63(2)
Zn ²⁺	7	7	1.91—2.20	2.00(11)	1.6(2)	1.6(2)
Тип координации M^2						
Cu ²⁺	2	4	1.98—2.55	2.22(28)	1.4(3)	2.7(2)
Тип координации B^2						
Ti ³⁺	3	6	2.06—2.08	2.07(1)	2.51(4)	5.02(6)
Mn ³⁺	1	2	2.11—2.13	2.12(1)	2.31(2)	4.62
Fe ³⁺	5	10	1.99—2.06	2.03(2)	2.14(6)	4.27(7)
Co ²⁺	14	28	1.97—2.11	2.04(4)	2.0(1)	4.0(2)
Ni ²⁺	9	18	2.02—2.10	2.06(3)	1.71(4)	3.41(6)
Cu ²⁺	37	74	1.93—2.32	1.97(5)	1.63(6)	3.26(8)
Zn ²⁺	8	16	1.94—2.93	2.11(26)	1.4(3)	2.9(3)
Тип координации B^3						
Cu ²⁺	2	6	1.95—2.21	2.06(12)	1.5(1)	4.62(1)
Тип координации B^{01}						
Ti ⁴⁺	2	4	2.12—2.16	2.14(2)	2.41(3)	4.83(2)
Fe ²⁺	1	2	2.16—2.33	2.24(12)	1.7(3)	3.37
Co ²⁺	4	8	1.98—2.36	2.12(13)	1.8(3)	3.5(3)
Ni ²⁺	1	2	2.10—2.13	2.11(2)	1.47(2)	2.94
Cu ²⁺	4	8	1.96—2.82	2.34(39)	1.1(5)	2.3(1)
Zn ²⁺	3	6	1.94—2.72	2.24(31)	1.2(5)	2.35(8)
Тип координации B^{11}						
Co ²⁺	1	3	2.10—2.21	2.15(6)	1.7(1)	4.98
Cu ²⁺	2	3	1.95—2.73	2.27(35)	1.3(4)	3.9(3)
Zn ²⁺	3	6	2.16—2.24	2.20(3)	1.18(8)	2.4(2)
Металл	k	μ	M—C, Å		$E_i, \bar{e}$	$E_L, \bar{e}$
			диапазон	среднее		
Тип координации H^{000001}						
Cr ⁰	1	6	2.21—2.23	2.22(1)	0.86(4)	5.17

* k — число бензоат- или фенилацетат-анионов; μ — количество химических связей M—O или M—C; E_i — электронодонорная способность бензоат- или фенилацетат-аниона, приходящаяся на один донорный атом; E_L — электронодонорная способность одного бензоат- или фенилацетат-аниона.

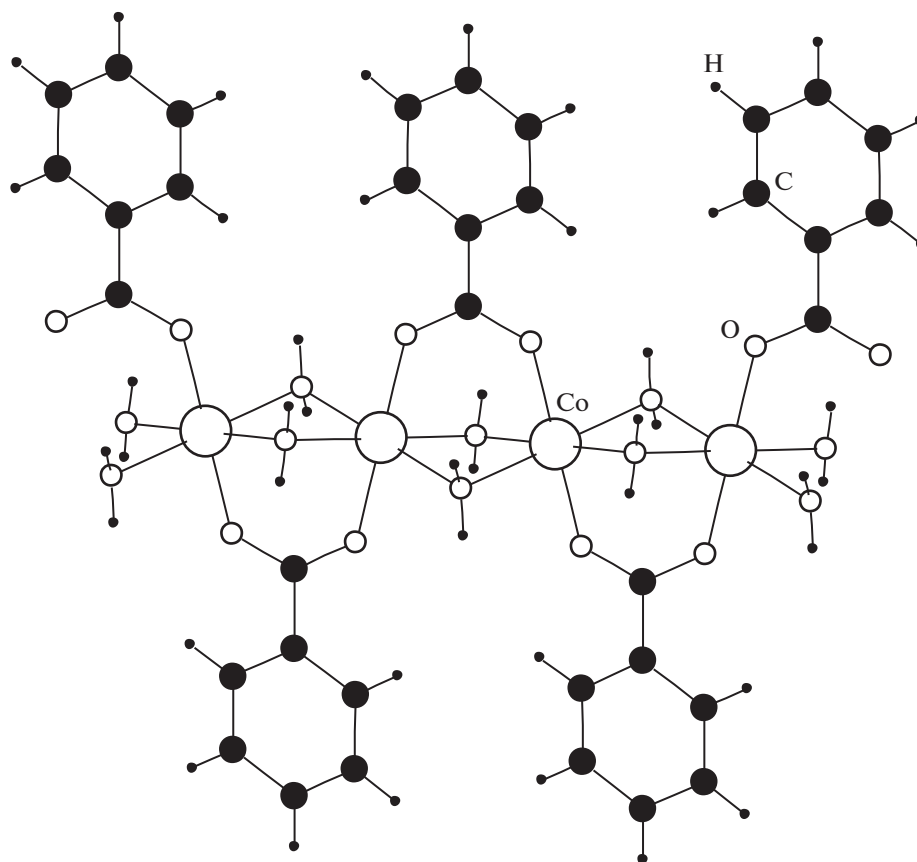


Рис. 2. Фрагмент структуры $\text{Co}(\text{PhCOO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ {WIJCAW} [11].

$\text{Co}(\text{PhCOO})_2$ {FOXHIJ10} [14], построенной на основании чередования бензоат-ионов с типами координации B^2 и B^{21} . Бензоат-ионы проявляют тип координации B^{11} по отношению к двухзарядным ионам M^{2+} , где $M = \text{Mn} - \text{Zn}$, в то время как тип координации B^{21} встречается лишь в комплексах $\text{Mn}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$.

Только образованием химических связей $M-O$ валентные возможности бензоат-анионов не исчерпываются. В изученной выборке присутствует 37 структур, характеризующихся тем, что в них связывание металла осуществляется не за счет атомов кислорода карбоксильной группы ионов PhCOO^- , а за счет π -электронной плотности бензольного фрагмента. Общей особенностью такого связывания является использование всех шести атомов углерода бензольного ядра, благодаря чему обсуждаемые ионы могут быть охарактеризованы как η^6 -лиганды. В результате образуются комплексы, в которых бензоат-анионы проявляют тип координации H^{000001} (рис. 13). Отметим, что в качестве исключения в рассмотрение были добавлены шесть структур, в которых остаток бензойной кислоты находится не в виде анионов, а в виде метилового эфира, а также четыре структу-

ры, в которых присутствуют неионизированные молекулы бензойной кислоты. Таким образом, тип координации H^{000001} проявляют шесть молекул PhCOOMe ({CACVIL} [15], {COSCOC} [16], {CRMEBZ01} [17], {FLPHCR} [18], {MBZCRP} [19], {MBZCRC} [20]), семь молекул PhCOOH ({FABQEF} [21], {FABQOP} [21], {FABQOP01} [21], {GOYNIL} [22]) и 48 ионов PhCOO^- . Исключительной особенностью типа координации H^{000001} является тот факт, что он проявляется лишь по отношению к атомам низковалентного хрома — 34 структуры включают в свой состав атомы $\text{Cr}(0)$ и три структуры — атомы $\text{Cr}(I)$.

Как видно из табл. 2, содержание ионов $\text{Ph-CH}_2\text{-COO}^-$ и координирующих атомов $3d$ -металлов на порядок меньше (60 структур, 130 фенилацетат-ионов), чем рассмотренных бензоатсодержащих комплексов.

Монодентатный тип связывания встречается для 29 ионов $\text{Ph-CH}_2\text{-COO}^-$ (табл. 1) и, как и в случае PhCOO^- , располагается на втором месте по распространенности среди остальных типов координации. При этом 27 ионов $\text{Ph-CH}_2\text{-COO}^-$ реализуют тип координации M^1 . Согласно данным табл. 2, тип координации M^1 фенилацетат-анионы

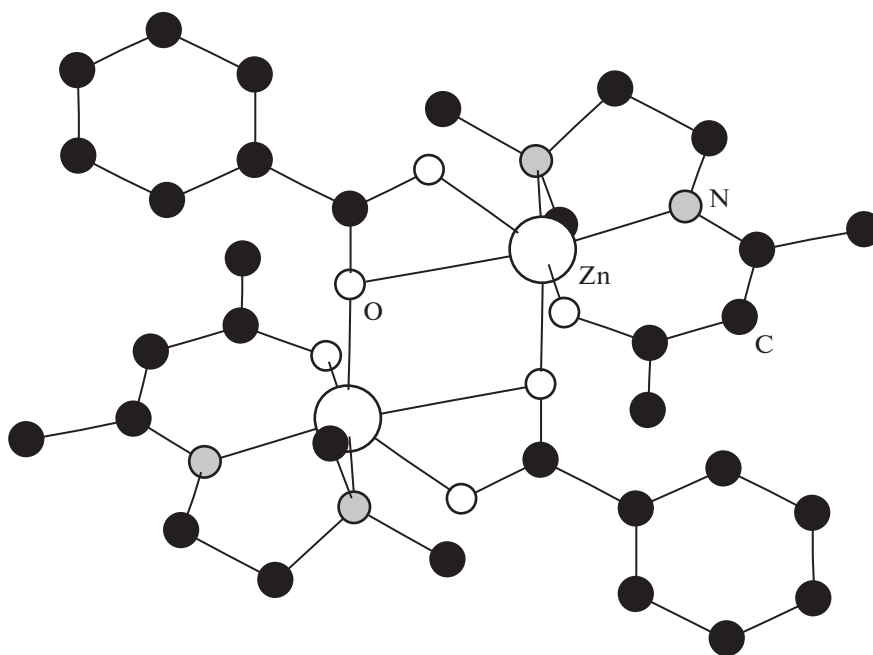


Рис. 3. Фрагмент структуры $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O})(\text{PhCOO}) \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ {BAQLEN} [13]. Для упрощения рисунка атомы водорода не показаны.

проявляют по отношению к Mn^{3+} и двухзарядным катионам M^{2+} ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co-Zn}$). Оставшиеся два фенилацетат-иона посредством одного атома O связывают сразу два атома металла, проявляя не встречающийся в случае бензоат-анионов тип координации — монодентатно-мостиковый M^2 . Обсуждаемый тип координации обнаружен в двух родственных структурах $\text{Cu}(\text{Bpy})_2(\text{Ph-CH}_2\text{-COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ {AZINED} [23] и $\text{Cu}(\text{Im})_4(\text{Ph-CH}_2\text{-COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ {CEKZAV} [24], в которых ионы $\text{Ph-CH}_2\text{-COO}^-$, связывая по два атома меди, образуют островные двухъядерные комплексы (рис. 1и).

Как и в случае бензоат-ионов, наиболее характерным типом координации фенилацетатогрупп является B^2 . Из 130 ионов $\text{Ph-CH}_2\text{-COO}^-$ тип координации B^2 проявляют 77 (59.2%). Обсуждаемый тип координации фенилацетат-ионы проявляют по отношению к двухзарядным M^{2+} ($\text{M} = \text{Co-Zn}$) и трехзарядным катионам M^{3+} ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}$).

Тип координации B^3 реализуется в двух структурах фенилацетата меди(II) {AFENOK} [25] и {AFENOK01} [26].

Тип связывания B^{01} для фенилацетатогрупп располагается на третьем месте по распространенности — 15 ионов $\text{Ph-CH}_2\text{-COO}^-$ из 130. При этом в роли катионов выступают как двухзарядные ионы M^{2+} ($\text{M} = \text{Fe-Zn}$), так и четырехзарядный ионы Ti^{4+} (табл. 2).

Для шести ионов $\text{Ph-CH}_2\text{-COO}^-$, содержащихся в составе комплексов Co(II) , Cu(II) и Zn(II) , наблюдается тип координации B^{11} (табл. 2).

Единственным примером, в котором фенилацетат-анионы проявляют тип координации H^{000001} , используя при этом π -электронную плотность бензольного кольца, является структура $(\eta^6\text{-фенилуксусная кислота})\text{трикарбонилхрома}$ $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{-(PhCH}_2\text{COOH)}$ {ISANUM} [27], содержащая атом Cr (КЧ 9), благодаря координации молекул CO посредством атомов C и шести атомов C бензольного кольца. Заметим, что для бензоат-ионов тип координации H^{000001} обнаружен только для соединений хрома.

Согласно данным табл. 1, фенилацетат-анионы не проявляют типов координации, в которых они одновременно бы образовывали четыре связи M—O посредством атомов кислорода карбоксильной группы, в отличие от бензоат-ионов, для которых реализуются типы координации B^4 и B^{21} (два и 10 ионов PhCOO^- соответственно). На наш взгляд, это связано с отсутствием у фенилацетат-аниона сопряжения π -электронных облаков бензольного ядра и карбоксильной группы благодаря наличию между ними метиленового звена. Следствием этого является понижение электронной плотности на атомах кислорода карбоксильной группы, в результате чего образование четырех химических связей M—O для фенилацетат-иона, в отличие от бензоат-ионов, становится невозможным.

Выбор того или иного типа координации как бензоат-, так и фенилацетат-ионами обусловлен как природой металла, с которым обсуждаемые анионы образуют химические связи, так и природой дополнительных лигандов, координированных атомом металла, а также наличием каких-либо внешнесферных молекул, способных образовывать слабые взаимодействия с бензоат- и фенилацетат-анионами. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что типы координации M^1 , B^2 и B^{01} в случае бензоатогрупп, являясь наиболее распространенными (на их долю суммарно приходится 1710 бензоат-ионов из 1840, что соответствует 93% от всей выборки), реализуются для всех $3d$ -металлов за исключением скандия. В то же время более сложные типы координации, такие как B^3 , B^4 , B^{11} или B^{21} , проявляются реже и встречаются исключительно для более тяжелых $3d$ -металлов начиная с марганца. Например, в по отношению к ионам Mn^{2+} бензоат-анионы реализуют типы координации M^1 , B^2 , B^3 , B^{01} , B^{11} и B^{21} (табл. 2), при этом наиболее характерными типами координации оказываются B^2 (64 иона) и M^1 (42 иона).

ЭЛЕКТРОНОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ БЕНЗОАТ- И ФЕНИЛАЦЕТАТ-ИОНОВ

Согласно данным табл. 2, длина связи М–О в случае бензоат-ионов, проявляющих типы координации M^1 , B^2 , B^3 и B^4 , меняется достаточно в широком диапазоне — от 1.78 до 2.81 Å. При переходе к типам координации B^{01} , B^{11} и B^{21} , характеризующимся образованием металлоциклов, в случае бензоат-ионов длина связи М–О лежит в диапазоне значений 1.92–2.88 Å (табл. 2). Например, для бензоатных комплексов Ti(IV) изменение типа координации бензоат-иона в ряду M^1 , B^2 , B^{01} сопровождается изменением длины связи Ti–O, которая принимает значения 1.965(5), 2.05(6) и 2.15(4) Å соответственно. Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае фенилацетат-анионов.

Подобные изменения длин связей в структурах обсуждаемых карбоксилатов отражают изменение донорно-акцепторного взаимодействия, возникающего между атомами кислорода карбоксильных групп бензоат- и фенилацетат-ионов и атомами $3d$ -металлов. Количественно такие изменения удастся охарактеризовать в рамках стереоатомной модели строения кристаллов [6–8] с использованием характеристик полиэдров Вороного–Дирихле [28]. В [29] показано, что электронодонорную способность одного донорного атома некоего лиганда можно охарактеризовать как количество электронов (E_i), которые донорный атом лиганда предоставляет атому комплексообразователю. При этом количество таких электронов можно установить по уравнению (1):

$$E_i = (18 - n)\Omega_i/100, \quad (1)$$

где n — количество электронов, располагающихся на валентном уровне иона-комплексообразователя, а Ω_i — телесный угол грани ПВД, выраженный в процентах от полного телесного угла, равного 4π -стерадиан, отвечающий связи М–Х (Х — донорный атом лиганда). Например, в уравнении (1) в случае ионов Mn^{2+} , Mn^{2+} и Mn^{3+} $n = 6$, 5 и 4 соответственно.

С помощью комплекса компьютерных топологических программ TOPOS [5] были рассчитаны ПВД всех атомов $3d$ -металлов, входящих в состав исследованной выборки и по уравнению (1) установлены значения E_i атомов кислорода карбоксильных групп бензоат- и фенилацетат-ионов, а также атомов углерода бензольных фрагментов, входящих в состав этих анионов, в зависимости от типа координации последних. Согласно полученным данным (табл. 2), чаще всего по отношению к ионам $3d$ -металлов атомы кислорода карбоксильных групп ионов $PhCH_2COO^-$ и $PhCOO^-$ выступают в роли донора примерно двух электронов. Как видно из представленных в табл. 2 значений, на электронодонорную способность бензоат- и фенилацетат-анионов оказывает влияние их тип координации по отношению к ионам $3d$ -металлов, а также химическая природа связанного $3d$ -металла и его степень окисления. В пределах одного и того же типа координации электронодонорная способность рассматриваемых кислотных остатков в целом закономерно уменьшается при переходе от Ti к Zn, что связано с заполнением $3d$ -орбиталей при движении по периоду слева направо. Например, электронодонорная способность бензоат-анионов с типом координации B^2 по отношению к двухзарядным ионам в ряду $Mn^{2+}-Fe^{2+}-Co^{2+}-Ni^{2+}-Cu^{2+}-Zn^{2+}$ закономерно уменьшается и принимает значения 2.3(1), 2.2(2), 2.0(2), 1.7(1), 1.6(1) и 1.5(2) е соответственно. В том случае, если бензоат- и фенилацетат-ионы не образуют металлоцикла (типы координации M^1 , M^2 , B^2 и B^3), их электронодонорная способность по отношению к одному и тому же иону $3d$ -металла в пределах погрешности не изменяется. Например, в случае бензоат-аниона с типом координации M^1 , B^2 и B^3 его электронодонорная способность по отношению к ионам Mn^{2+} принимает значения 2.4(2), 2.3(1) и 2.6(2) е соответственно. Переход к типам координации B^{01} , B^{11} и B^{21} приводит к тому, что ион Mn^{2+} становится частью четырехчленного металлоцикла, и электронодонорная способность бензоат-иона несколько уменьшается, принимая значения 1.8(2), 1.9(2) и 1.9(3) е соответственно. Понижение значения E_i бензоат-ионов по отношению к Zn^{2+} при переходе от типа координации B^3 к B^4 , по всей видимости, связано со стерическим фактором, обуславливающим

размещение одновременно четырех ионов Zn^{2+} относительно одной карбоксильной группы.

Изменение степени окисления металла комплексообразователя сказывается на изменении электронодонорной способности рассматриваемых карбоксилат-анионов. Например, $PhCOO^-$ способен монодентатно связывать ионы хрома, степень окисления которых изменяется от +2 до +6, исключая +4. Как видно из представленных в табл. 2 данных, увеличение степени окисления ионов хрома сопровождается закономерным ростом электронодонорной способности от 2.57 для Cr^{2+} до 3.6(3) $\bar{e}$ для Cr^{6+} . Следует отметить, что только бензоат-ионы по отношению к некоторым металлам, находящимся в высоких степенях окисления (Ti^{4+} , V^{4+} , Cr^{5+} и Cr^{6+}), проявляют электронодонорную способность в 3 $\bar{e}$ и выше, что можно объяснить повышенной электронной плотностью на атомах кислорода за счет существования сопряжения между бензольным ядром и карбоксильной группой. В случае фенилуксусной кислоты такое сопряжение невозможно ввиду наличия sp^3 -гибридного атома углерода между фенил-радикалом и карбоксильным атомом углерода.

Используя уравнение (1), можно определить электронодонорную способность (E_L) бензоат- и фенилацетат-ионов как единых полидентатных лигандов (табл. 2). Таким образом, E_L представляет собой суммарный электронодонорный вклад всех координированных атомов кислорода/углерода одного бензоат- или фенилацетат-иона. Например, в структуре $Mn_2(Bipy)_2(PhCOO)_3NO_3 \cdot MeOH$ [30] {ZARZIB} присутствуют бензоат-ионы, проявляющие тип координации B^{11} , реализуя три связи $Mn-O$, образующиеся за счет предоставления атомами кислорода 2.60, 2.64 и 1.64 $\bar{e}$. При этом в среднем каждый атом O предоставляет на связь $Mn-O$ 2.3(6) $\bar{e}$, а электронодонорная способность всего лиганда как целого определяется суммой $E_L = 2.60 + 2.64 + 1.64 = 6.89 \bar{e}$. Из данных табл. 2 следует, что бензоат-анион посредством атомов кислорода карбоксильных групп может выступать в качестве донора 1.6(1)–7.8(4) $\bar{e}$, в то время как фенилацетат-анион проявляет суммарную электронодонорную способность E_L , лежащую в диапазоне 1.6(2)–5.02(6) $\bar{e}$. Причиной, по которой значение E_L в случае $PhCOO^-$ больше, нежели у $PhCH_2COO^-$, служит сопряжение карбоксильной группы и бензольного ядра в бензоат-анионе.

В том случае, когда бензоат- и фенилацетат-ионы проявляют тип координации H^{000001} , донорными атомами служат атомы углерода, формирующие шестичленную ароматическую систему. По отношению к атомам $Cr(0)$ такие лиганды выступают в роли донора примерно пяти электронов

(табл. 2). Связывая ионы Cr^+ , бензоат-анион увеличивает свою электронодонорную способность E_L до 6.50(1) $\bar{e}$.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов / Науч. ред. Алдошин С.М. М.: Физматлит, 2009. 400 с.
2. Agarwal R.A., Gupta. N.K. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 332. P. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.11.002>
3. Jin K., Lee B., Park. J. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 427. P. 213473.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213473>
4. Cambridge Structural Database System. Version 5.32. Cambridge: Crystallographic Data Centre, 2022.
5. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. // Russ. J. Coord. Chem. 1999. V. 25. № 7. P. 453 (Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезжкин В.Н. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 483).
6. Серезжкин В.Н., Блатов В.А., Шевченко А.П. // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 3. С. 163.
7. Серезжкин В.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1180 (Serezhkin V.N., Byslaev Yu.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. V. 42. № 7. P. 1064).
8. Серезжкин В.Н., Серезжкина Л.Б. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 3. С. 182.
9. Серезжкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036 (Serezhkin V.N., Mikhailov Yu.N., Byslaev Yu.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. V. 42. № 12. P. 1871).
10. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45.
<https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
11. Vrablova A., Cernak J., Rajnak C. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 43. P. 15523.
<https://doi.org/10.1039/C8DT03610A>
12. Abtab S.M.T., Audhya A., Kundu N. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 5. P. 1848.
<https://doi.org/10.1039/C2DT30347G>
13. Scheiper C., Wolper C., Blaser D. // Z. Naturforsch. B. 2014. V. 69. № 11/12. P. 1365.
<https://doi.org/10.5560/ZNB.2014-4133>
14. Spohn M., Strahle J. // Z. Naturforsch. B. 1988. V. 43. P. 540.
15. Harris G.W., Albers M.O., Boeyens J.C.A., Coville N.J. // Organometallics. 1983. V. 2. № 12. P. 609.
<https://doi.org/10.1021/om00077a007>
16. Van Rooyen P.H., Dillen J.L.M., Lotz S., Schindehutte M. // J. Organomet. Chem. 1984. V. 273. № 1. P. 61.
[https://doi.org/10.1016/0022-328X\(84\)80506-9](https://doi.org/10.1016/0022-328X(84)80506-9)

17. *Saillard J.Y., Grandjean D.* // *Acta Crystallogr. B.* 1976. V. 32. № 8. P. 2285.
<https://doi.org/10.1107/S0567740876007607>
18. *Saillard J.Y., Grandjean D., Le Beuze A., Simonneaux G.* // *J. Organomet. Chem.* 1981. V. 204. № 2. P. 197.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)84585-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)84585-4)
19. *Andrianov V.G., Struchkov Yu.T., Baranetzskaya N.K. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 1975. V. 101. № 2. P. 209.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)86404-9](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)86404-9)
20. *Saillard J.Y., le Borgne G., Grandjean D.* // *J. Organomet. Chem.* 1975. V. 94. № 3. P. 409.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)86950-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)86950-8)
21. *Braga D., Maini L., Grepioni F.* // *Organometallics.* 2001. V. 20. № 9. P. 1875
<https://doi.org/10.1021/om0010722>
22. *Atencio R., Brammer L., Fang S.Y., Pigge F.C.* // *New J. Chem.* 1999. V. 23. № 5. P. 461.
<https://doi.org/10.1039/A901925A>
23. *Xu W., Jin L., Liu B.B.* // *Acta. Crystallogr. E.* 2011. V. 67. № 10. P. m1334.
<https://doi.org/10.1107/S1600536811035483>
24. *Zhu H.L., Xu W., Lin J.L. et al.* // *J. Coord. Chem.* 2012. V. 65. № 22. P. 3983.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2012.730145>
25. *Benslimane M., Redjel Y.K., Merazig H., Daran J.C.* // *Acta. Crystallogr. E.* 2013. V. 67. № 7. P. m397.
<https://doi.org/10.1107/S160053681301581X>
26. *Iqbal M., Ali S., Tahir M.N.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2018. V. 644. № 3. P. 172.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201700375>
27. *Murugesapandian B., Roesky P.W.* // *Heteroat. Chem.* 2011. V. 22. № 3–4. P. 294.
<https://doi.org/10.1002/hc.20679>
28. *Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденкоб В.Л.* Современная кристаллография в 4-х томах. М.: Наука, 1979. Т. 1. С. 161.
29. *Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н.* // *Журн. неорганической химии.* 1996. Т. 41. № 3. С. 438.
30. *Matsushima H., Ishiwa E., Koikawa M. et al.* // *Chem. Lett.* 1995. V. 24. № 2. P. 129.