УДК 547-386:546.47:539.26:547.562.4

# МОНО- И БИЯДЕРНЫЙ КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА С БИДЕНТАТНЫМ ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИМ ОСНОВАНИЕМ ШИФФА – 2-БЕНЗИЛИДЕНАМИНО-5-МЕТИЛФЕНОЛОМ

© 2021 г. Н. А. Протасенко<sup>1</sup>, С. В. Барышникова<sup>1</sup>, Т. В. Астафьева<sup>1</sup>, А. В. Черкасов<sup>1</sup>, А. И. Поддельский<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

\*e-mail: aip@iomc.ras.ru Поступила в редакцию 29.12.2020 г. После доработки 04.01.2021 г. Принята к публикации 11.01.2021 г.

Взаимодействие хлорида цинка с бидентатным лигандом — основанием Шиффа 2-бензилиденамино-5-метилфенолом (LH) в молярном соотношении 1 : 1 в присутствии триэтиламина ведет к образованию ионного комплекса вида  $[Et_3NH]^+[LZnCl_2]^-$  (I). Реакция между солью цинка (хлорид или ацетат) и LH в соотношении реагентов 1 : 2 приводит к полному замещению анионов соли цинка и образованию *бис-о*-иминофенолята ZnL<sub>2</sub> (II), который в кристаллическом состоянии является димером (ZnL<sub>2</sub>)<sub>2</sub> посредством µ-мостиковых атомов кислорода двух из четырех *о*-иминофенолятных лигандов. Молекулярное строение лиганда LH, комплексов I и (II · CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> установлено методом PCA (CIF files CCDC № 2052647 (LH), 2052645 (I), 2052646 (II · CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

*Ключевые слова:* основание Шиффа, *о*-иминофенол, цинк, моноядерный, биядерный комплекс, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21060037

Основания Шиффа представляют собой широко применяемые лиганды в координационной химии [1-3], и комплексы на их основе находят применение в разнообразных областях науки и технологии: в катализе, органическом синтезе, аналитической химии [4-7]; в биохимии и медицине в качестве компонентов антибактериальных, антигрибковых и противораковых препаратов [8-13], в качестве люминесцентных материалов, оптических, электрохимических сенсоров [14-17] и др. Одними из наиболее изученных в координационной химии являются основания Шиффа – производные фенола. Для о-иминофенолов изучены комплексы с подавляющим большинством металлов. Однако необходимо отметить, что в литературе наиболее широко представлены комплексы металлов с три-, тетра- и полидентатными основаниями Шиффа, с функционализированными производными, содержащими дополнительные координирующие группы. Комплексы с бидентатными о-иминофенолятами представлены скромнее: например, поиск о-иминофенолятных комплексов металлов главных групп на основе только тридентатного 2-бензилиденаминофенола с дополнительной координирующей группой в положении 2 фенильного заместителя по структурной базе данных CCDC 2020 г. приводит к получению 220 структур, в то время как для бидентатных производных 2-бензилиденаминофенола известно всего 10 примеров. Среди структурно охарактеризованных комплексов цинка с бидентатными о-иминофенолятами известно только два примера [18, 19]. Однако в целом данный класс комплексов непереходных металлов, несомненно, представляет интерес не только с позиции прикладных исследований при изучении закономерностей светоизлучающих свойств или биохимической активности, но и для фундаментальных исследований особенностей молекулярного и электронного строения. В настоящей работе синтезирован простой бидентатный лиганд 2-бензилиденамино-5-метилфенол и исследовано его взаимодействие с хлоридом и ацетатом цинка.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, выделение и исследование свойств комплексов проводили в вакуумированных ампулах в отсутствие кислорода. Органические растворители, используемые в работе, очищали по стандартным методикам [20].

Синтез 2-бензилиденамино-5-метилфенола (LH). К раствору 2-амино-5-метилфенола (1000 мг, 8 ммоль) в метаноле (100 мл) при комнатной температуре добавляли по каплям бензальдегид (0.82 мл, 8 ммоль). В течение 8 ч реакционную смесь кипятили с обратным холодильником при постоянном перемешивании и затем оставляли на всю ночь при  $-18^{\circ}$ С. Выпавший мелкокристаллический осадок LH желтого цвета отделяли фильтрованием, промывали холодным метанолом и сушили. Выход LH 1.35 г (80%).

Найдено, %:	C 79.65;	Н 6.24;	N 6.47.
Для C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO			
вычислено, %:	C 79.59;	Н 6.20;	N 6.63.

ИК (ваз. масло; v, см<sup>-1</sup>): 3397 с, 3059 сл, 3034 сл, 2953 сл, 2924 с, 2855 с, 2729 сл, 1892 сл, 1874 сл, 1628 с, 1579 с, 1531 сл, 1499 с, 1332 с, 1295 ср, 1260 ср, 1243 сл, 1221 ср, 1184 ср, 1170 сл, 1156 с, 1123 сл, 1100 сл, 1072 ср, 1025 сл, 1007 ср, 967 с, 944 с, 870 с, 801 с, 763 с, 692 с, 628 сл, 619 сл, 584 с, 512 с, 480 ср.

ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>; 400 МГц;  $\delta$ , м.д.): 2.35 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 6.72 (д., J = 8.1 Гц, 1H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.85 (с., 1H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.22 (д., J = 8.1 Гц, 1H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.44–7.51 (м., 3H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.87–7.94 (м, 2H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.68 (с., 1H, -HC=N–). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>; 100 МГц;  $\delta$ , м.д.): 21.49, 115.45, 115.59, 120.88, 128.68, 128.65, 131.45, 132.87, 136.02, 139.48, 152.30, 155.74.

Кристаллы LH, пригодные для PCA, получали перекристаллизацией из метанола после выдерживания раствора лиганда при температуре –18°С в течение суток.

Синтез [Et<sub>3</sub>NH]<sup>+</sup>[LZnCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (I). Раствор LH (101 мг, 0.48 ммоль) в ТГФ приливали к раствору хлорида цинка (65 мг, 0.48 ммоль) в ТГФ. После добавления стехиометрического количества Et<sub>3</sub>N цвет раствора становился оранжевым. Реакционную смесь перемешивали 5 ч, после этого растворитель удаляли полностью. Твердый остаток перекристаллизовывали из раствора  $CH_2Cl_2$  при комнатной температуре. Комплекс I получен в виде желтых кристалликов кубической формы, пригодных для PCA. Выход I 150 мг (70%).

Найдено, %: С 53.67; Н 6.37; N 6.09; Cl 15.69. Для С<sub>20</sub>Н<sub>28</sub>N<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>Zn

вычислено, %: C 53.53; H 6.29; N 6.24; Cl 15.80.

ИК (ваз. масло; v, см<sup>-1</sup>): 2630 ср, 2430 ср, 1615 с, 1597 ср, 1592 ср, 1576 ср, 1485 с, 1391 с, 1304 с, 1265 с, 1171 с, 1123 сл, 1069 сл, 1044 сл, 1018 ср, 957 с, 893 ср, 858 сл, 839 ср, 800 с, 756 с, 735 с, 677 с, 646 сл, 621 сл, 605 с, 578 с, 517 сл, 488 сл.

ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; 400 МГц; δ, м.д.): 1.31 (т., *J* = = 7.3 Гц, 9H, CH<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>), 2.25 (с., 3H, CH<sub>3</sub>), 3.26 (кв., *J* = 7.3 Гц, 6H, CH<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>), 6.42 (с., 1H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.47 (д., J = 8.1 Гц, 1H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.23 (т., J = 8.1 Гц, 1H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.44–7.60 (м., 3H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.14 (с., 2H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.76 (с., 1H, CH=N), 10.7 (ш.с., 1H, NH). ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>; 100 МГц;  $\delta$ , м.д.): 8.68, 21.54, 45.81, 116.76, 117.47, 118.95, 129.05, 130.11, 132.80, 132.87, 133.18, 140.92, 158.46.

Синтез ZnL<sub>2</sub> (II). Раствор LH (287 мг, 1.36 ммоль) в 30 мл метанола приливали к раствору ацетата цинка (150 мг, 0.68 ммоль) в 20 мл метанола. После нагревания полученного раствора в течение 30 мин при ~50°С происходит выпадение желтооранжевого осадка II · CH<sub>3</sub>OH. Выход II · CH<sub>3</sub>OH 275 мг (78%).

Найдено, %:	C 67.26;	H 5.48;	N 5.22.
Для C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Zn · CH <sub>3</sub> OH		
вычислено, %:	C 67.25;	Н 5.45;	N 5.41.

ИК (ваз. масло; v, см<sup>-1</sup>): 3246 сл, 1611 с, 1590 с, 1572 с, 1484 с, 1420 ср, 1302 с, 1275 с, 1260 с, 1238 сл, 1165 с, 1123 ср, 1078 сл, 1042 ср, 1001 сл, 951 с, 891 ср, 856 ср, 793 с, 758 с, 740 с, 690 с, 648 сл, 603 с, 586 ср, 520 ср, 488 сл.

ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>; 400 МГц;  $\delta$ , м.д.): 2.33 (с., 6H, CH<sub>3</sub>), 3.49 (с., 3H, MeOH), 6.39 (д., J = 7.9 Гц, 2H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.85 (с., 2H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 9.95–7.55 (м, 12H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 8.17 (с., 2H, CH=N). ЯМР <sup>1</sup>Н (пиридин-d<sub>5</sub>; 400 МГц;  $\delta$ , м.д.): 2.26 (с., 6H, CH<sub>3</sub>), 6.48 (д., J = 8.1 Гц, 2H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.11–7.23 (м., 10H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.23 (д., J = 7.3 Гц, 4H, аром. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 8.68 (с., 2H, CH=N). ЯМР <sup>13</sup>С (пиридин-d<sub>5</sub>; 100 МГц;  $\delta$ , м.д.): 21.45, 115.73, 117.87, 121.75, 128.86, 130.40, 131.31, 136.56, 140.63, 157.33 165.10.

Перекристаллизация II · CH<sub>3</sub>OH из хлороформа при температуре 0°C позволяет получить образец комплекса II без сольватированного растворителя, хорошо растворимый в пиридине. Кристаллы комплекса (II · CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, пригодные для PCA, получали из разбавленного раствора CDCl<sub>3</sub> путем медленного упаривания при комнатной температуре.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С регистрировали на спектрометре Bruker Avance HD-400 (частота 400 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан, растворитель CDCl<sub>3</sub> и пиридин-d<sub>5</sub>), ИК-спектры – на Фурье-ИК-спектрометре ФСН-1201 (диапазон 400–4000 см<sup>-1</sup>, вазелиновое масло). Элементный анализ проводили пиролитическим методом с гравиметрическим окончанием.

**РСА** LH, I и (II · CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> проведен на дифрактометрах Bruker D8 Quest (LH, T = 100 K) и Rigaku OD Xcalibur (I, (II · CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, T = 293 K) (Мо $K_{\alpha}$ -излучение,  $\omega$ -сканирование,  $\lambda = 0.71073$  Å). Измерение и интегрирование экспериментальных набо-

	Значение			
Параметр	LH	Ι	$(II \cdot CDCl_3)_2$	
Брутто-формула	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub> Zn	$C_{56}H_{48}N_4O_4Zn_2\cdot 2CDCl_3$	
Μ	211.25	448.71	1212.47	
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Триклинная	
Пр. гр.	$P2_{1}2_{1}2_{1}$	$Pna2_1$	PĪ	
<i>a</i> , Å	5.8851(5)	9.2463(3)	10.4125(2)	
<i>b</i> , Å	7.8119(6)	23.8870(9)	11.4282(2)	
<i>c</i> , Å	23.674(2)	10.0411(4)	12.1855(2)	
α, град	90	90	103.436(2)	
β, град	90	90	93.747(2)	
ү, град	90	90	95.509(2)	
V, Å <sup>3</sup>	1088.37(15)	2217.74(14)	1398.06(4)	
Ζ	4	4	1	
<i>F</i> (000)	448	936	620	
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	1.289	1.344	1.440	
μ, мм <sup>-1</sup>	0.081	1.359	1.194	
Размер кристалла, мм	$0.40\times0.17\times0.15$	$0.41\times0.31\times0.16$	$0.27\times0.22\times0.11$	
Область измерений θ, град	2.75-27.14	3.12-28.68	2.92-28.70	
Интервалы индексов отражений	$-7 \le h \le 7,$	$-12 \le h \le 12,$	$-14 \le h \le 14,$	
	$-10 \le k \le 10,$	$-32 \le k \le 32,$	$-15 \le k \le 15,$	
	$-30 \le l \le 30$	$-13 \le l \le 13$	$-16 \le l \le 16$	
Число наблюдаемых отражений	12755	33359	25342	
Число независимых отражений ( $I > 2\sigma(I)$ )	2042	4876	5312	
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0392	0.0250	0.0377	
$S(F^2)$	1.048	1.026	1.020	
$R_1/wR_2 \ (I \ge 2\sigma(I))$	0.0504/0.1173	0.0341/0.0866	0.0391/0.0931	
$R_1/wR_2$ (по всем данным)	0.0610/0.1243	0.0430/0.0913	0.0620/0.1030	
Остаточная электронная плотность (max/min), <i>e</i> /Å <sup>3</sup>	0.25/-0.31	0.30/-0.23	0.45/-0.30	

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур соединений LH, I и (II · CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

ров интенсивностей выполнены с помощью программных пакетов APEX3 [21] и CrysAlisPro [22]. Учет поглощения, решение и уточнение структур проведены с помощью программных пакетов AB-SPack (CrysAlisPro), SADABS [23] и SHELX [24]. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по  $F_{hkl}^2$  в анизотропном приближении для неводородных атомов. Гидроксильный атом водорода в LH и аммониевый атом водорода в I найдены из разностного синтеза Фурье электронной плотности. Все остальные водородные атомы в LH, I и (II · CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами  $U(H)_{изо} = 1.2U(C)_{3кв}$ 

для метильных групп). Кристаллографические данные, а также параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур LH, I и (II · CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> приведены в табл. 1. Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2052647 (LH), 2052645 (I), 2052646 (II · CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие дихлорида цинка с *о*-иминофенолом (LH) в присутствии триэтиламина в зависимости от условий реакции может приводить к различным продуктам. Необходимо отметить, что при эквимолярном соотношении *о*-иминофенола LH и неорганической соли цинка (схема 1) был выделен моноядерный ионный комплекс  $[Et_3NH]^+$ - $[LZnCl_2]^-$  (I), а не монолигандный нейтральный комплекс LZnCl, который, вероятно, должен представлять из себя димер (LZnCl)<sub>2</sub> с мостиковыми атомами хлора (например, как в случае комплексов хлороцинка подобного типа с N,N'хелатирующим иминоаценафтениламидным или аценафтендииминовым лигандом [25, 26]). Комплекс I был выделен в индивидуальном виде и охарактеризован с помощью ИК-, ЯМР-спектроскопии и РСА.



$$[Et_3NH]^+[LZnCl_2]^-(I)$$



При взаимодействии хлорида или ацетата цинка с основанием Шиффа LH в молярном соотношении 1 : 2 в присутствии (в случае хлорида цинка) и без триэтиламина (в случае ацетата цинка) происходит полное замещение анионов у цинка с образованием *бис-о*-иминофенолята цинка  $ZnL_2$  (II) (схема 2). Быстрое осаждение из раствора в метаноле приводит к получению сольвата II · CH<sub>3</sub>OH, однако перекристаллизация из хлороформа позволяет получить комплекс II без сольватированных молекул растворителя. Необходимо отметить, что выделенный таким образом комплекс II оказался в дальнейшем малорастворим в обычных малополярных органических растворителях. Например, для исследования комплекса II с помощью спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>С был приготовлен его раствор в пиридине-d<sub>5</sub>. Медленная кристаллизация комплекса из раствора II в дейтерохлороформе в течение 2 нед. при комнатной температуре позволила получить кристаллы комплекса (II · CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, пригодные для PCA.







**Рис. 1.** Молекулярное строение I. Атомы водорода, кроме протона группы  $Et_3NH^+$ , не показаны для ясности. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Основные длины связей: Zn(1)-O(1) 1.970(3), Zn(1)-N(1) 2.081(3), Zn(1)-Cl(1) 2.230(2), Zn(1)-Cl(2) 2.219(2), O(1)-C(1) 1.335(4), N(1)-C(2) 1.433(4), N(1)-C(8) 1.276(5), C(1)-C(2) 1.400(5), C(1)-C(6) 1.399(5), C(2)-C(3) 1.402(4), C(3)-C(4) 1.384(5), C(4)-C(5) 1.370(6), C(5)-C(6) 1.386(6), N(2)-H(2) 1.12(5) Å.

Молекулярное строение комплексов I и (II  $\cdot$  CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в кристаллическом состоянии установлено с помощью PCA (рис. 1 и 2 соответственно).

Катион цинка в I связан с двумя хлорными лигандами, а также атомами азота и кислорода о-иминофенолятного лиганда. Таким образом, координационное число атома металла равно 4, а его координационное окружение представляет собой искаженный тетраэдр (рис. 1). Двугранный угол между плоскостями ClZnCl и OZnN равен 85.41(8)°. Длины связей Zn–Cl лежат в интервале значений 2.219(2)-2.230(2) Å. Расстояние Zn(1)-O(1) (1.970(3) Å) несколько меньше, чем сумма ковалентных радиусов соответствующих атомов (Zn 1.34, O 0.73 Å) [27]. Расстояние Zn(1)–N(1) (2.081(3) Å) сопоставимо с суммой ковалентных радиусов соответствующих атомов (Zn 1.34, N 0.74 Å) [27], хотя и является донорно-акцепторной по своей природе. Распределение длин связей С-С в шестичленном кольце С(1-6) о-иминофенолятного лиганда (1.384(6)-1.401(4) Å) определенно указывает на ароматическую структуру этого фрагмента. Длины одинарных связей О(1)-C(1) и N(1)–C(1) в I равны 1.336(4), 1.432(4) Å соответственно; они несколько короче, чем в исходном LH (1.363(3), 1.417(3) Å) и сопоставимы с расстояниями О–С (1.32–1.36 Å) и N–С (1.38– 1.43 Å) в других (имино)фенолятных комплексах переходных металлов [28–32] и металлов главных групп [33–37].

Таким образом,  $LZnCl_2^-$  представляет собой анион. В качестве противоиона в I выступает частица  $Et_3NH^+$ , координированная на атом кислорода *о*-иминофенолятного лиганда.

Соединение (II · CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> представляет собой димерный комплекс цинка(II), в котором катион Zn<sup>2+</sup> связан с двумя атомами кислорода и двумя атомами азота двух *о*-иминифенолятных лигандов. Один из атомов кислорода O(2) дополнительно координирован на второй атом металла и является мостиковым. Таким образом, координационное число катионов цинка(II) равно 5, а координационное окружение представляет собой искаженную тригональную бипирамиду, основание которой сформировано атомами O(1), O(2) и N(1), а в вершинах располагаются атомы N(2) и O(2') (для атома Zn(1)) (рис. 2).

Длины связей Zn(1)–O(1) и Zn(1)–O(2) в (II · CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> близки между собой (1.941(2), 1.935(2) Å соответственно) и сопоставимы с расстоянием Zn–O в I (1.970(3) Å). Расстояние Zn(1)–O(2')



**Рис. 2.** Молекулярное строение (II · CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Атомы водорода и CH-фрагменты фенильных групп не показаны для ясности. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Основные длины связи: Zn(1)–O(1) 1.941(2), Zn(1)–O(2) 1.935(2), Zn(1)–O(2') 2.197(2), Zn(1)–N(1) 2.068(2), Zn(1)–N(2) 2.363(2), O(1)–C(1) 1.330(2), O(2)–C(15) 1.345(2), N(1)–C(2) 1.423(2), N(1)–C(8) 1.279(2), N(2)–C(16) 1.418(2), N(2)–C(22) 1.285(3), C(1)–C(2) 1.419(3), C(1)–C(6) 1.397(3), C(2)–C(3) 1.395(3), C(3)–C(4) 1.379(3), C(4)–C(5) 1.393(3), C(5)–C(6) 1.388(3), C(15)–C(16) 1.402(3), C(15)–C(20) 1.387(3), C(16)–C(17) 1.393(3), C(17)–C(18) 1.373(3), C(18)–C(19) 1.391(3), C(19)–C(20) 1.388(3) Å.

равно 2.197(2) Å и превышает сумму ковалентных радиусов соответствующих элементов [27]. Расстояния Zn-N в терминальном и мостиковом лигандах неэквиваленты. Так, длина связи Zn(1)-N(1) (2.068(2) Å) даже несколько меньше, чем в I (2.081(3) Å), в то время как расстояние Zn(1)-N(2) значительно больше суммы ковалентных радиусов соответствующих атомов [27] и составляет 2.363(2) Å. Длины связей О-С и N-С лежат в интервалах значений 1.330(2)-1.345(2) и 1.418(2)-1.1423(2) Å соответственно. Необходимо отметить, что расстояние O(1)-C(1) (1.330(2) Å) в терминальном o-иминофенолятном лиганде в (II · CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> несколько короче, чем O(2)-C(15) (1.345(2) Å) в мостиковом о-иминофеноляте. Подобные изменения, иногда более значительные, наблюдаются при образовании мостиковых µ-оксосвязей в различных катехолатных, о-амидофенолятных и родственных им комплексов металлов [37-42]. Как и в I, распределение длин связей С-С в шестичленных кольцах С(1-6) и С(15-20) о-иминофенолятных лигандов (1.373(3)-1.419(3) Å) указывает на ароматическую структуру этих фрагментов.

Расстояния O(1)...C(1S) между кислородом терминального *о*-иминофенолятного лиганда и атомом углерода сольватной молекулы растворителя CDCl<sub>3</sub> лежат в интервале значений 2.99(2)— 3.15(2) Å и свидетельствуют о реализации межмолекулярных взаимодействий в (II · CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Таким образом, молекулу димера (II · CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с дополнительно координированными молекулами хлороформа можно представить, как показано на схеме 3.



#### Схема 3.

Таким образом, было исследовано взаимодействие солей цинка с 2-бензилиденамино-5-метилфенолом. Установлено, что при проведении реакции хлорида цинка с данным *о*-иминофенолом в эквимолярном соотношении в присутствии триэтиламина образуется ионное соединение, содержащее анионный *о*-иминофенолят дихлороцинка и катион триэтиламмония. При молярном соотношении соли цинка и *о*-иминофенола 1 : 2 образуется *бис-о*-иминофенолят цинка, который в кристаллическом состоянии имеет димерное строение. Данное димерное строение обеспечивается мостиковым типом связывания атомов кислорода двух из четырех *о*-иминофенолятных лигандов в данном димере.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования "Аналитический центр ИМХ РАН" в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работы по изучению реакций солей цинка с *о*-иминофенолом выполнены при финансовой поддержке Российского форда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00208а), спектроскопические исследования проведены в рамках государственного задания ИМХ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Vigato P.A., Tamburini S. // Coord. Chem. Rev. 2004.
  V. 248. № 17–20. P. 1717.
- Liu X., Hamon J.-R. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 389. P. 94.
- Miroslaw B. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 10. P. 3493.
- 4. *Clarke R.M., Storr T.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 25. P. 9380.
- Liu X., Manzur C., Novoa N. et al. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 357. P. 144.
- 6. *Zoubi W.A., Al-Hamdani A.A.S., Kaseem M.* // Appl. Organomet. Chem. 2016. V. 30. № 10. P. 810.
- Gupta K.C., Sutar A.K. // Coord. Chem. Rev. 2008.
  V. 252. № 12–14. P. 1420.
- 8. *Hameed A., al-Rashida M., Uroos M. et al.* // Exp. Opin. Ther. Pat. 2017. V. 27. № 1. P. 63.
- 9. Hossain M.S., Roy P.K., Zakaria C.M. et al. // Int. J. Chem. Stud. 2018. V. 6. № 1. P. 19.
- Kumar M., Abbas Z., Tuli H.S., Rani A. // Curr. Pharmacol. Rep. 2020. V. 6. P. 167.
- Kaczmarek M.T., Zabiszak M., Nowak M., Jastrzab R. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 370. P. 42.
- More M.S., Joshi P.G., Mishra Y.K., Khanna P.K. // Mater. Today Chem. 2019. V. 14. P. 100195.

- 13. *Malik M.A., Dar O.A., Gull P. et al.* // Med. Chem. Commun. 2018. V. 9. № 3. P. 409.
- 14. Berhanu A.L., Gaurav I., Mohiuddin A.K. et al. // Trends Anal. Chem. 2019. V. 116. P. 74.
- Zhang J., Xu L., Wong W.-Y. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 355. P. 180.
- 16. *Oiye É.N., Ribeiro M.F.M., Katayama J.M.T. et al.* // Crit. Rev. Anal. Chem. 2019. V. 49. № 6. P. 488.
- 17. *Udhayakumari D., Inbaraj V.* // J. Fluoresc. 2020. V. 30. P. 1203.
- Гарновский А.Д., Анцышкина А.С., Садиков Г.Г. и др. // Журн. неорган. хим. 1995. Т. 40. № 1. С. 67 (Garnovsky A.D., Antsyshkina A.S., Sadikov G.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 1995. V. 40. Р. 64).
- Kim Y.-I., Yun S.-J., Hwang I.-H. et al. // Acta Crystallogr. E. 2012. V. 68. P. m504.
- 20. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 437.
- 21. Bruker. APEX3. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2015.
- Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro. Version 1.171.38.46. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2015.
- Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
- 24. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
- 25. Fedushkin I.L., Tishkina A.N., Fukin G.K. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. № 3. P. 483.
- 26. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Ketkov S.Y. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 4302.
- Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. С. 3015 (*Batsanov S.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. P. 1694).
- Briel O., Fehn A., Polborn K., Beck W. // Polyhedron. 1999. V. 18. № 1–2. P. 225.
- Novoa N., Roisnel T., Hamon P. // Dalton Trans. 2015.
  V. 44. № 41. P. 18019.
- Perez S., Lopez C., Caubet A. et al. // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. P. 2402.
- Pérez S., López C., Caubet A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. V. 2008. P. 1599.
- Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Cherkasov A.V., Smolyaninov I.V. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 495. 118963.
- 33. Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2016. V. 69. P. 94.
- 34. *Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. № 33. P. 5230.
- 35. Poddel'sky A.I., Arsenyev M.V., Astaf'eva T.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 835. P. 17.
- Poddel'sky A.I., Astaf'eva T.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 873. P. 57.
- 37. *Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Bellan E.V. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 10. P. 6774.

- 38. *Elmali A., Elerman Y., Zeyrek C.T., Svoboda I.* // Z. Naturforsch. B. 2003. V. 58. № 5. P. 433.
- 39. *Wong J.L., Sanchez R.H., Logan J.G. et al.* // Chem. Sci. 2013. V. 4. № 4. P. 1906.
- Klementyeva S.V., Smolentsev A.I., Abramov P.A., Konchenko S.N. // Inorg. Chem. Commun. 2017. V. 86. P. 154.
- 41. *Klementyeva S.V., Lukoyanov A.N., Afonin M.Yu. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 3338.
- 42. Пискунов А.В., Малеева А.В., Мещерякова И.Н., Фукин Г.К. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. №. 3. С. 147 (*Piskunov A.V., Maleeva A.V., Meshcheryakova I.N., Fukin G.K.* // Russ. J. Coord. Chem. 3023.V. 39. Р. 245). https://doi.org/10.1134/S107032841303007X
- 43. Мещерякова И.Н., Шавырин А.С., Черкасов А.В., Пискунов А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 7. С. 1414.