

УДК 541.49:546.41:546.42:546.881.4

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ БУТИЛМАЛОНАТНЫХ ФРАГМЕНТОВ ОКСОВАНАДИЯ(IV) И КАТИОНОВ КАЛИЯ, МАГНИЯ И КАДМИЯ

© 2020 г. Е. С. Бажина^{1, *}, Г. Г. Александров¹, М. А. Кискин¹, А. А. Сидоров¹, И. Л. Еременко¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: evgenia-VO@mail.ru

Поступила в редакцию 04.09.2019 г.

После доработки 18.09.2019 г.

Принята к публикации 23.09.2019 г.

Представлены результаты по синтезу и исследованию кристаллической структуры соединений $\{[K_2Mg_2(VO)_3(Bumal)_6(H_2O)_{15}] \cdot 2H_2O\}_n$ (I) и $\{[Cd(VO)(Bumal)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O\}_n$ (II), образованных анионными фрагментами $[VO(Bumal)_2(H_2O)]^{2-}$ с оксованадием(IV) и двумя хелатно координированными анионами бутилмалоновой кислоты ($H_2Bumal = C_5H_{10}(COOH)_2$). В кристаллах I (CCDC № 1911220) анионные фрагменты $[VO(Bumal)_2(H_2O)]^{2-}$ связаны между собой катионами K^+ и Mg^{2+} в 2D полимерную структуру, в соединении II (CCDC № 1033008) – катионами Cd^{2+} , формируя 1D координационный полимер.

Ключевые слова: оксованадий(IV), бутилмалоновая кислота, гетерометаллические комплексы, координационные полимеры, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X20020024

Анионы карбоновых кислот благодаря многообразию проявляемых ими способов координации – удобный инструмент для конструирования полиядерных комплексов переходных металлов, обладающих магнитными [1–7] и/или люминесцентными свойствами [8–14], а также проявляющих каталитическую [15, 16] и биологическую активность [17]. Мостиковые анионы дикарбоновых кислот находят широкое применение в конструировании пористых металлоорганических каркасных полимеров, способных к селективной сорбции малых молекул и ионов [18–26]. Среди представителей этого обширного класса лигандов особое место занимают замещенные малоновые кислоты (H_2R_2mal), анионы которых за счет образования шестичленного хелатного цикла с катионами 3d-металлов способны формировать устойчивые моноядерные бисхелатные анионные комплексы $[M(R_2mal)_2]^{2-}$ ($M = VO^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), содержащие свободные для координации атомы кислорода карбоксильных групп. Такие комплексы перспективны в качестве металлсодержащих блоков для сборки сложных полиядерных структур и координационных полимеров, содержащих атомы металлов разного типа [27, 28]. Природа заместителей (R) в малонат-анионе оказывает влияние не только на растворимость продукта взаимодействия в конкретной реакционной среде, но и на его кристал-

лическую структуру. Кроме того, структурообразующую роль в малонатных системах играют также и катионы щелочных (M') и щелочноземельных металлов (M''), вводимые в реакцию в виде соли замещенной малоновой кислоты. Радиус этих катионов в сочетании с размером заместителя малонатного лиганда в большинстве случаев определяет размерность формирующихся полимерных структур $[M''M'(R_2mal)_2]_n$ и $[M''M(R_2mal)_2]_n$ ($M =$ катион 3d-металла) [29]. Несомненным преимуществом таких соединений является возможность замещения катионов щелочных и щелочноземельных металлов двухзарядными катионами магния и различных d-металлов, что приводит к формированию новых гетерометаллических соединений иных состава и строения. Например, ранее было продемонстрировано, как взаимодействие водных растворов соединений $\{[Ba(VO)(Me_2mal)_2 \cdot (H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ и $\{[Ba_3(VO)_3(Bumal)_6(H_2O)_{13}] \cdot 4H_2O\}_n$ с сульфатом марганца(II) привело к полному замещению катионов бария(II) катионами марганца(II) и формированию 1D-полимеров $\{[Mn(VO)(R_2mal)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O\}_n$ ($R_2 = Me_2$ или Bu соответственно) [30]. В случае гетерометаллических комплексов К-М возможно как полное, так и частичное замещение катионов калия. На примере реакций $[K_4(VO)_2(Cbdc)_4(H_2O)_4]_n$ с нитратом магния, комплекса $[K_8Cu_4(Me_2mal)_8(H_2O)_8]_n$ с нитратами

магния, никеля(II) или кобальта(II) продемонстрировано частичное замещение катионов калия катионами соответствующих металлов [31, 32], а взаимодействие $[K_8Cu_4(Me_2mal)_8(H_2O)_8]_n$ с нитратом кадмия привело к продукту полного замещения катионов калия кадмием [33].

В настоящей работе исследованы возможности замещения катионов K^+ катионами Mg^{2+} и d -металлов (Mn^{2+} , Cd^{2+}) в реакции взаимодействия сульфата ванадила и калиевой соли бутилмалоновой кислоты в соотношении 1 : 2. Выделены в виде монокристаллов и исследованы методом РСА два новых соединения оксованадия(IV): продукт частичного замещения катионов калия магнием, 2D-полимер $\{[K_2Mg_2(VO)_3(Bumal)_6(H_2O)_{15}] \cdot 2H_2O\}_n$ (I), имеющий иной состав и строение, чем ранее описанный комплекс $\{[KMg_{0.5}(VO)(Cbdc)_2(H_2O)_{5.5}] \cdot 2.5H_2O\}_n$ с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты [31], и продукт полного замещения катионов калия кадмием, 1D-полимер $\{[Cd(VO)(Bumal)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O\}_n$ (II), схожий по строению с ранее описанным комплексом $\{[Mn(VO)(Bumal)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O\}_n$ [30].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез новых комплексов выполняли на воздухе с использованием дистиллированной воды, этанола (95%), $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (99+%), KOH (99+%), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98+%), $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (98%, Sigma Aldrich), $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (99+%, Acros Organics), H_2Bumal (99%, Sigma-Aldrich). ИК-спектры соединений регистрировали в интервале частот 4000–400 cm^{-1} на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (Perkin-Elmer), оборудованном приставкой Quest ATR Accessory (Specac). Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

Синтез $\{[K_2Mg_2(VO)_3(Bumal)_6(H_2O)_{15}] \cdot 2H_2O\}_n$ (I). К раствору $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (0.15 г, 0.69 ммоль) в 10 мл дистиллированной воды добавляли раствор K_2Bumal , полученный нейтрализацией H_2Bumal (0.221 г, 1.38 ммоль) и KOH (0.154 г, 2.76 ммоль) в 15 мл воды. Реакционную смесь перемешивали 10 мин при 40°C. К полученному раствору синего цвета добавляли $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.354 г, 1.38 ммоль) и перемешивали еще 10 мин. Полученный раствор выдерживали при 22°C. Образовавшиеся через 2 мес. кристаллы синего цвета, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодной водой ($T \approx 5^\circ C$), этанолом ($T \approx 22^\circ C$) и сушили на

воздухе. Выход соединения I 0.211 г (57.9% в расчете на $VOSO_4 \cdot 3H_2O$).

Найдено, %:	C 32.51;	H 5.75.
Для $C_{42}H_{94}O_{44}Mg_2K_2V_3$		
вычислено, %:	C 31.87;	H 5.99.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3184 о. сл $\nu(O-H)$, 2958 сл $\nu(C-H)$, 2935 сл $\nu(C-H)$, 2873 сл $\nu(C-H)$, 1638 с $\nu_{as}(COO^-)$, 1583 с $\nu_{as}(COO^-)$, 1400 с $\nu_s(COO^-)$, 1348 с, 1326 с, 1304 ср, 1272 ср, 1245 сл, 1199 ср, 1116 сл, 1103 с, 1006 с $\nu(V=O)$, 952 с, 892 с, 808 с $\delta(OCO)$, 774 с, 745 с, 700 о.с, 613 с, 526 с, 496 с, 454 с [34, 35].

Синтез $\{[Cd(VO)(Bumal)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O\}_n$ (II). К раствору $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (0.1 г, 0.46 ммоль) в 10 мл дистиллированной воды добавляли раствор K_2Bumal , полученный нейтрализацией H_2Bumal (0.148 г, 0.92 ммоль) и KOH (0.103 г, 1.84 ммоль) в 15 мл воды. Реакционную смесь перемешивали 10 мин при 40°C. К полученному раствору синего цвета добавляли $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.284 г, 0.92 ммоль) и перемешивали еще 10 мин. Образовавшийся кристаллический осадок голубого цвета отделяли фильтрованием, промывали водой ($T \approx 22^\circ C$) и сушили на воздухе. Кристаллы, пригодные для РСА, получали медленным испарением маточного раствора при 22°C в течение 7 сут. Кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали водой ($T \approx 22^\circ C$) и сушили на воздухе. Выход соединения II 0.124 г (44.5% в расчете на $VOSO_4 \cdot 3H_2O$).

Найдено, %:	C 27.96;	H 5.53.
Для $C_{14}H_{32}O_{15}CdV$		
вычислено, %:	C 27.85;	H 5.45.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3652 о. сл, 3497 сл. ш $\nu(O-H)$, 3371 сл. ш $\nu(O-H)$, 3222 сл. ш $\nu(O-H)$, 2960 сл $\nu(C-H)$, 2930 сл $\nu(C-H)$, 2870 о. сл $\nu(C-H)$, 1549 с $\nu_{as}(COO^-)$, 1418 с $\nu_s(COO^-)$, 1354 ср, 1341 ср, 1313 ср, 1290 ср, 1232 сл, 1202 сл, 1190 сл, 1139 о. сл, 1103 сл, 1071 о. сл, 987 с $\nu(V=O)$, 963 ср, 912 сл, 865 о.сл, 807 ср $\delta(OCO)$, 772 ср, 715 с, 669 ср, 511 с, 486 с, 456 с, 440 с, 428 с, 420 с [34, 35].

РСА монокристаллов I и II выполнен на дифрактометре Bruker SMART APEX II, оборудованном CCD-детектором (MoK_{α} , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [36]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение [37]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 и SHELX-2014 [38]. Кристаллографические пара-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры расчетов структуры кристаллов I и II

Параметр	Значение	
	I	II
<i>M</i>	1582.81	602.73
<i>T</i> , К	153(2)	170(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	11.7871(7)	9.9366(14)
<i>b</i> , Å	18.3252(11)	10.6972(16)
<i>c</i> , Å	18.5491(11)	11.8978(17)
α , град	65.6160(10)	83.797(2)
β , град	74.3830(10)	65.603(2)
γ , град	82.7430(10)	83.475(2)
<i>V</i> , Å ³	3514.0(4)	1141.7(3)
<i>Z</i>	2	2
ρ (выч.), г см ⁻³	1.496	1.753
μ , мм ⁻³	0.626	1.410
θ_{\min} – θ_{\max} , град	2.19–29.47	2.62–26.05
<i>F</i> (000)	1658	612
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.6342/0.7459	0.5852/0.7456
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 16,$ $-25 \leq k \leq 2,$ $-25 \leq l \leq 25$	$-12 \leq h \leq 12,$ $-13 \leq k \leq 13,$ $-15 \leq l \leq 15$
Измерено отражений	39607	11117
Независимых отражений	19418	5164
<i>R</i> _{int}	0.033	0.031
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	15841	4189
GOOF	1.016	0.982
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0908, wR_2 = 0.2507$	$R_1 = 0.0434, wR_2 = 0.1264$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.1061, wR_2 = 0.2666$	$R_1 = 0.0556, wR_2 = 0.1377$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	–3.039/3.317	–0.826/1.568

метры и детали уточнения структур I, II приведены в табл. 1.

Структурные данные соединений I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1911220, 1033008 соответственно); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействием $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, K_2Bumal и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в мольном соотношении

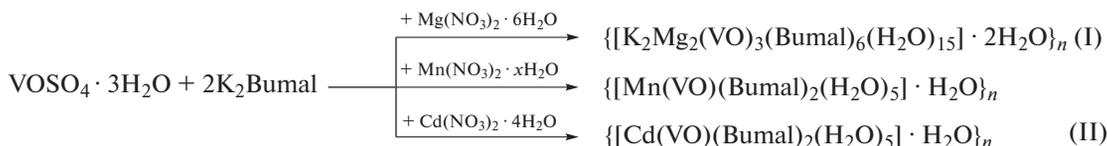


Схема 1.

Базовый структурный фрагмент I (рис. 1) образован тремя бисхелатными дианионами $[\text{VO}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, содержащими кристаллографически неэквивалентные атомы ванадия (V(1), V(2), V(3)), двумя атомами магния (Mg(1), Mg(2)), двумя атомами калия (K(1), K(2)) и пятнадцатью молекулами воды, координированными к атомам металлов. Схожее строение элементарного звена (наличие трех бисхелатных дианионов с неэквивалентными атомами ванадия) мы наблюдали ранее в структурах соединений Ba–V [30], Sr–V [39] и Na–V [40] с анионами Bumal^{2-} . Атомы ванадия в составе дианионов $[\text{VO}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ находятся в искаженно октаэдрическом координационном окружении шести атомов O. Экваториальную плоскость полиэдра занимают атомы O карбоксильных групп двух хелатно координированных бутилмалонат-анионов, в аксиальных позициях находятся атом O ванадильной группы и атом O молекулы воды. Длины связей и углы, характеризующие координационные полиэдры ванадия, находятся в интервалах, наблюдаемых для других известных замещенных малонатов оксованадия(IV) (табл. 2) [30, 31, 39–45]. В пределах одного элементарного звена металлофрагменты $[\text{V}(3)\text{O}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $[\text{V}(2)\text{O}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ за счет координации карбоксильных групп анионов бутилмалоновой кислоты связывают атомы магния Mg(1) и Mg(2) соответственно, а атом K(1) соединяет атом Mg(1) с бисхелатными дианионами $[\text{V}(1)\text{O}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $[\text{V}(2)\text{O}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ за счет координации двух мостиковых молекул воды и четырех атомов O карбоксильных групп ванадийсодержащих фрагментов. Атомы Mg(2), K(1) и K(2) также координируют по одному атому карбоксильных групп металлофрагментов $[\text{V}(1)\text{O}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{V}(2)\text{O}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$

1 : 2 : 2 получен 2D-координационный полимер $\{[\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{VO})_3(\text{Bumal})_6(\text{H}_2\text{O})_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I). Аналогичная реакция с использованием $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ вместо $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, взятых в том же количестве, приводит к образованию 1D-полимеров $\{[\text{Cd}(\text{VO})(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (II) и $\{[\text{Mn}(\text{VO})(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (получен ранее по другой методике, см. [30]), которые имеют одинаковое строение и не содержат катионов калия (схема 1).

$[\text{V}(3)\text{O}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $[\text{V}(2)\text{O}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ соответственно, принадлежащих соседним звеньям, связывая элементарные структурные фрагменты в слоистую полимерную структуру (рис. 2), которая дополнительно стабилизируется за счет водородных связей (табл. 3). Расстояния между атомами ванадия V(1)–V(2), V(2)–V(3), V(3)–V(1) в элементарном структурном фрагменте равны 7.882, 7.652, 11.583 Å соответственно. Атом Mg(1) помимо одного карбоксилатного атома O дианиона $[\text{V}(3)\text{O}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ координирует пять молекул воды, находясь в октаэдрическом координационном окружении. Две молекулы воды (O(9w) и O(10w)) мостиковые и связывают атом Mg(1) с атомом K(1), а три – координированы монодентатно (O(1w), O(3w), O(11w)). Октаэдрическое окружение атома Mg(2) образовано двумя карбоксилатными атомами O металлофрагментов $[\text{V}(1)\text{O}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{V}(2)\text{O}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, принадлежащих соседним структурным звеньям, и четырьмя молекулами воды, одна из которых мостиковая (O(15w)) и связывает атом Mg(2) с атомом K(2), а три – координированы монодентатно (O(13w), O(14w), O(16w)). Значения основных углов в полиэдрах Mg приведены в табл. 2. Атом K(2) дополнительно монодентатно координирует три молекулы воды (O(4w), O(6w) и O(7w)).

Несмотря на подобие методик синтеза ранее полученного 1D-полимера $\{[\text{KMg}_{0.5}(\text{VO})(\text{Cbdc})_2(\text{H}_2\text{O})_{5.5}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ и нового 2D-полимера $\{[\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{VO})_3(\text{Bumal})_6(\text{H}_2\text{O})_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I), их состав и строение абсолютно разные, что может определяться как природой карбоксилатного аниона (стерическим эффектом заместителя в малонатном лиганде), так и соотношением металлов, входящих в структуру. Так, соотношение

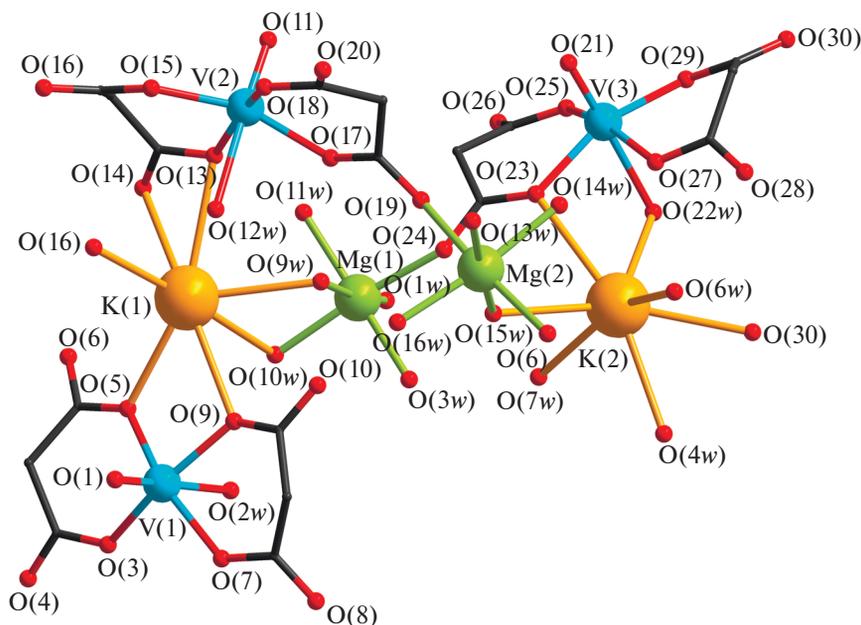


Рис. 1. Базовый фрагмент 2D-полимерной структуры I. Бутильные заместители анионов кислоты и атомы водорода не показаны.

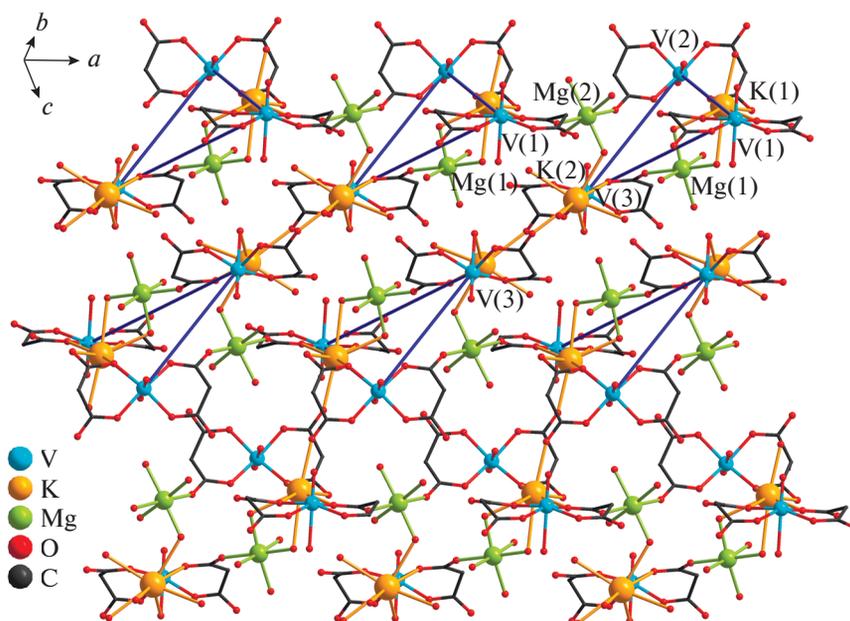


Рис. 2. Строение полимерного слоя соединения I. Синие линии соединяют атомы V(1), V(2) и V(3) элементарных звеньев. Бутильные заместители и атомы водорода не показаны.

K : Mg : V в элементарном фрагменте соединения с анионами Cbdc^{2-} равно 1 : 0.5 : 1, в соединении I – 2 : 2 : 3. Таким образом, содержание Mg в элементарном звене I в четыре, а V – в три раза больше по сравнению с циклобутан-1,1-дикарбоксилатом, что, несмотря на наличие в малонат-анионе

объемного бутильного заместителя, по-видимому, поспособствовало формированию структуры более высокой размерности.

Полимерные цепочки соединения II образованы фрагментами $\{\text{VO}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})\}$, близкими

Таблица 2. Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град), характеризующие координационные полиэдры ванадия (КП_V), магния и кадмия (КП_{Mg, Cd}) в соединениях I и II

Связь	d , Å	
	I (M = Mg)	II (M = Cd)
V=O	1.586(3), 1.593(3), 1.595(3)	1.580(3)
V–O (Bumal)	1.987(3)–2.023(3)	1.986(2)–2.003(3)
V–O (H ₂ O)	2.321(3), 2.326(3), 2.363(3)	2.316(3)
M–O (Bumal)	2.060(3), 2.079(3), 2.085(3)	2.323(2), 2.327(3)
M–O (H ₂ O)	2.034(3)–2.095(3)	2.238(3)–2.303(3)
K–O (Bumal)	2.698(3)–3.024(3)	
K–O (H ₂ O)	2.761(3)–3.100(3)	

КП_V

Угол	ω , град	
	I (M = V)	II (M = V)
O _{оксо} VO _{эква}	98.42(15)–102.14(16)	99.20(13)–102.47(13)
O _{оксо} VO _{акс}	176.48(15), 177.89(15), 179.17(15)	175.68(14)
O _{эква} VO _{эква} (смежные)	86.64(12)–91.24(12)	84.74(10)–89.32(10)
O _{эква} VO _{акс}	77.51(11)–81.86(12)	75.87(11)–82.19(11)

КП_{Mg, Cd}

Угол	ω , град	
	I (M = Mg)	II (M = Cd)
O _{акс} MO _{эква}	83.69(12), 86.79(13)–96.12(14)	80.64(10), 85.68(11)–94.32(11), 99.36(10)
O _{эква} MO _{эква} (смежные)	82.32(12), 86.88(15)–96.96(13)	80.49(10), 87.18(12), 92.82(12), 99.51(10)
O _{акс} MO _{акс}	170.48(14), 177.27(15)	180

по строению бисхелатным блокам соединения I (рис. 3, табл. 2), причем все атомы ванадия в структуре кристаллографически эквивалентны. Металлофрагменты $\{VO(Bumal)_2(H_2O)\}$ связаны в полимерные цепочки атомами кадмия, каждый из которых координирует по два карбоксилатных атома O лиганда соседних бисхелатных ванадийсодержащих фрагментов. В отличие от ранее полученного соединения $\{[Cd(VO)(CbdC)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O\}_n$ [44], в котором анионы дикарбоновой кислоты фрагмента $\{VO(CbdC)_2(H_2O)\}$ проявляют разный тип координации (μ_3, κ^2 -хелатно-мостиковый и κ^2 -хелатный), в II оба аниона кислоты фрагмента $\{VO(Bumal)_2(H_2O)\}$ демонстрируют μ, κ^2 -тип координации. Межатомные расстояния V(1)⋯Cd(1) и V(1)⋯Cd(2) в полимерной цепи неодинаковы и равны 5.155 и 5.089 Å соответственно, а расстоя-

ния между соседними атомами кадмия одинаковы и равны 9.235 Å, что на ~1.34 Å больше, чем в соединении $\{[Cd(VO)(CbdC)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O\}_n$. Кроме того, в отличие от циклобутан-1,1-дикарбоксилата V–Cd, в II на ~2.4 Å увеличиваются расстояния V⋯V, которые неодинаковы (10.178 и 10.311 Å). Кристаллическая структура II дополнительно стабилизируется за счет водородных связей, в образовании которых принимают участие сольватные и координированные молекулы воды и атомы O карбоксильных групп (табл. 4). В структуре II существуют два типа кристаллографически неэквивалентных атомов кадмия, Cd(1) и Cd(2), имеющие отличающиеся характеристики октаэдрических координационных полиэдров. Экваториальную плоскость полиэдра Cd(1) образуют четыре атома O монодентано координированных молекул воды

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в структуре I*

D—H...A	Расстояние, Å			Угол D—H...A, град
	D—H	H...A	D...A	
O(3w)—H(3wa)···O(8) ⁽ⁱ⁾	0.83	1.88	2.706	176
O(5w)—H(5wb)···O(1) ⁽ⁱⁱ⁾	0.83	2.26	3.069	168
O(5w)—H(5wa)···O(4w) ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.83	2.05	2.815	153
O(16w)—H(16c)···O(10) ^(iv)	0.83	1.94	2.749	164
O(11w)—H(11c)···O(28) ^(iv)	0.83	2.01	2.826	171
O(2w)—H(2wa)···O(8) ^(v)	0.83	1.94	2.702	152
O(1w)—H(1wa)···O(29) ^(vi)	0.83	2.18	2.859	140
O(12w)—H(12c)···O(20) ⁽ⁱⁱ⁾	0.83	1.98	2.771	159
O(11w)—H(11d)···O(13)	0.83	2.06	2.886	179
O(16w)—H(16d)···O(20) ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.83	1.96	2.782	176
O(2w)—H(2wb)···O(4) ⁽ⁱ⁾	0.83	1.98	2.795	168
O(4w)—H(4wa)···O(4) ⁽ⁱ⁾	0.83	1.99	2.820	174
O(3w)—H(5wb)···O(7w)	0.83	1.89	2.712	169
O(22w)—H(22d)···O(28) ^(vii)	0.83	2.29	3.093	163
O(15w)—H(15d)···O(8w)	0.83	1.82	2.639	169
O(1w)—H(1wb)···O(25) ^(vi)	0.83	1.94	2.730	158
O(10w)—H(10d)···O(2w) ^(iv)	0.83	2.10	2.902	162
O(9w)—H(9wb)···O(17)	0.83	1.93	2.760	177
O(8w)—H(8wa)···O(7) ⁽ⁱ⁾	0.83	2.06	2.819	152
O(8w)—H(8wb)···O(3) ⁽ⁱ⁾	0.83	2.19	2.853	137
O(14w)—H(14e)···O(14) ^(viii)	0.83	1.84	2.654	167
O(13w)—H(13c)···O(15) ⁽ⁱⁱ⁾	0.83	2.40	2.850	115
O(13w)—H(13d)···O(18) ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.83	1.97	2.778	164
O(14w)—H(14d)···O(27)	0.83	2.39	3.059	138

* Коды симметрии: ⁱ $-x + 2, -y + 2, -z$; ⁱⁱ $-x + 1, -y + 2, -z + 1$; ⁱⁱⁱ $x - 1, y, z + 1$; ^{iv} $x - 1, y, z$; ^v $-x + 3, -y + 2, -z$; ^{vi} $-x + 1, -y + 3, -z$; ^{vii} $-x + 2, -y + 3, -z$; ^{viii} $x + 1, y, z$.

Таблица 4. Геометрические параметры водородных связей в структуре II*

D—H...A	Расстояние, Å			Угол D—H...A, град
	D—H	H...A	D...A	
O(1w)—H(1w1)···O(3) ⁱ	0.83	1.84	2.659	169
O(1w)—H(2w1)···O(9) ⁱⁱ	0.83	1.92	2.688	155
O(2w)—H(1w2)···O(1w)	0.83	2.10	2.893	160
O(2w)—H(2w2)···O(7) ⁱⁱⁱ	0.83	2.05	2.838	159
O(3w)—H(1w3)···O(2) ^{iv}	0.83	2.16	2.975	164
O(3w)—H(2w3)···O(5) ^v	0.83	2.02	2.835	165
O(4w)—H(1w4)···O(9) ⁱⁱ	0.83	1.87	2.701	176
O(4w)—H(2w4)···O(6w)	0.83	2.19	2.836	134
O(5w)—H(1w5)···O(6w) ⁱⁱ	0.83	1.98	2.768	160
O(5w)—H(2w5)···O(3) ^{vi}	0.83	1.89	2.711	170
O(6w)—H(1w6)···O(8) ⁱⁱ	0.83	2.22	2.924	142
O(6w)—H(1w6)···O(2w) ⁱⁱ	0.83	2.63	3.138	121

* Коды симметрии: ⁱ $-x + 1, -y, -z + 1$; ⁱⁱ $-x + 1, -y, -z$; ⁱⁱⁱ $-x + 2, -y, -z$; ^{iv} $x + 1, y, z - 1$; ^v $x - 1, y, z$.

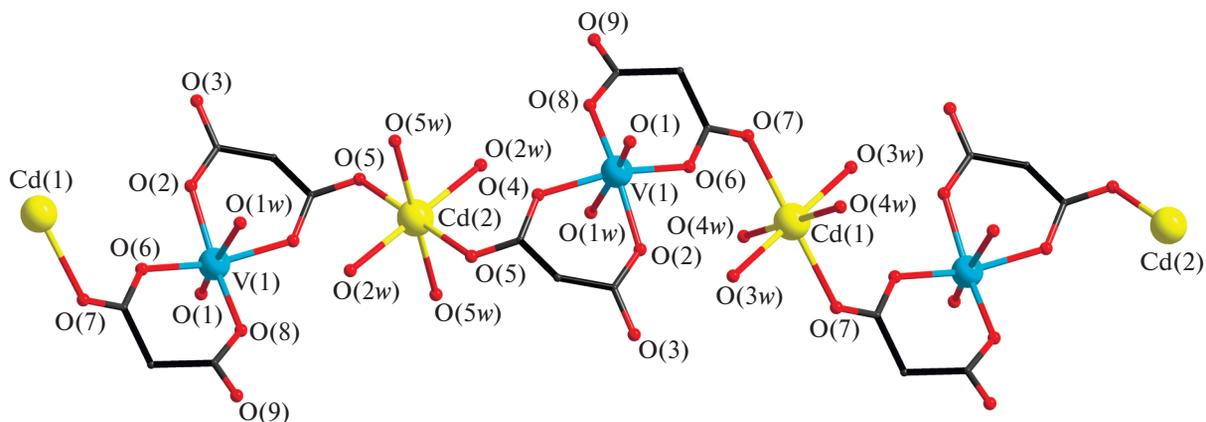


Рис. 3. Строение полимерной цепочки комплекса II. Бутильные заместители анионов кислоты и атомы водорода не показаны.

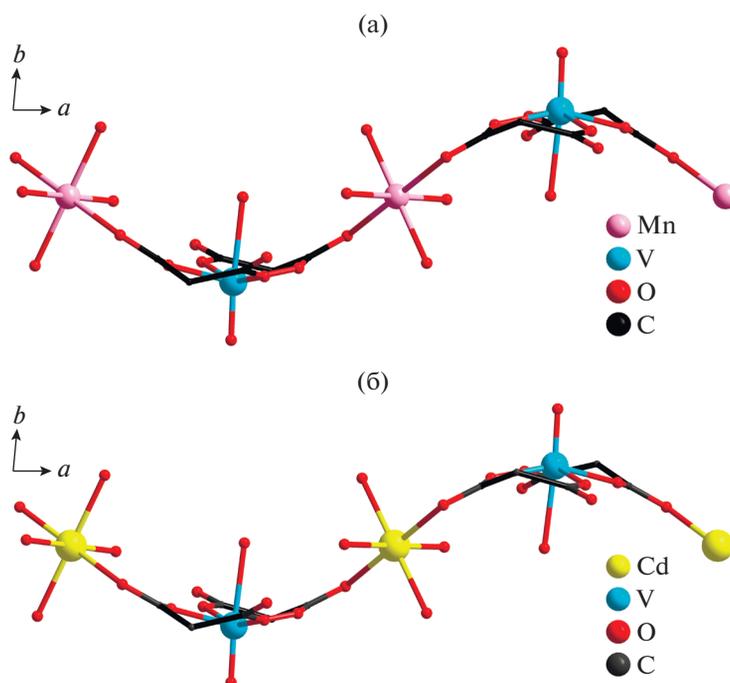


Рис. 4. Сравнение строения полимерных цепочек соединения $\{[\text{Mn}(\text{VO})(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (а) и II (б). Бутильные заместители анионов кислоты и атомы водорода не показаны.

(два O(3w) и два O(4w)), аксиальные позиции занимают атомы O(7) карбоксильных групп бутилмалонат-анионов бисхелатных фрагментов $\{\text{VO}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})\}$. В полиэдре Cd(2) карбоксилатные атомы O(5) бисхелатных фрагментов $\{\text{VO}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})\}$ лежат в экваториальной плоскости вместе с двумя атомами O монодентано связанных молекул воды (два O(2w)), еще два атома O молекул воды (O(5w)) находятся в аксиальных позициях. Значения

основных углов в полиэдрах Cd приведены в табл. 2.

При рассмотрении упаковки полимерных цепей в кристалле расстояния между атомами Cd соседних цепей оказываются меньше, чем расстояния Cd...Cd одной цепи, на 3.29 Å (5.949 Å), а соответствующие межатомные расстояния V...V – меньше на 2.9 Å (7.403 и 7.436 Å).

Строение и упаковка полимерных цепей в кристалле II аналогичны строению и упаковке цепей в структуре его марганецсодержащего аналога $\{[\text{Mn}(\text{VO})(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, полученного замещением катионов бария(II) (см. [30]) (рис. 4). Это свидетельствует об отсутствии влияния радиуса катиона *d*-металла на строение гетерометаллического соединения, образованного бисхелатными ванадильными фрагментами, как это наблюдалось для соединений с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (см. [44]).

Таким образом, показано, что в системах с оксованадием(IV), подобно малонатам меди(II) [28], происходит лишь частичное замещение катионов калия магнием, независимо от природы заместителя в малонат-анионе. При этом комплекс $\{[\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{VO})_3(\text{Bumal})_6(\text{H}_2\text{O})_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I) с анионами бутилмалоновой кислоты, содержащими объемный заместитель, имеет большую размерность (2D), чем соответствующее соединение с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты $\{[\text{KMg}_{0.5}(\text{VO})(\text{Cbdc})_2(\text{H}_2\text{O})_{5.5}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$, имеющее 1D полимерную структуру. По-видимому, такой эффект можно объяснить наличием в элементарном фрагменте соединения I большего количества металлоцентров, способных связывать бисхелатные ванадийсодержащие фрагменты между собой. В то же время полное замещение катионов калия происходит при взаимодействии с марганцем и кадмием несмотря на существенную разницу их ионных радиусов. Формирующиеся 1D полимерные комплексы с общей формулой $\{[\text{M}(\text{VO})(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (M = Mn, Cd) имеют одинаковое строение.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

СННС-анализ, ИК-спектроскопия и РСА выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10181).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Papatriantafyllopoulou C., Wernsdorfer W., Abboud K.A., Christou G.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 421.
2. *Langley S.K., Wielechowski D.P., Vieru V. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 12014.
3. *Zhao F.-H., Li H., Che Y.-X. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 9785.

4. *Pineda E.M., Chilton N.F., Tuna F. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 5930.
5. *Kiskin M., Zorina-Tikhonova E., Kolotilov S. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 1356.
6. *Fan S., Xu S., Zheng X. et al.* // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 2120.
7. *Botezat O., van Leusen J., Kögerler P., Baca S.G.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 2236.
8. *Yin M., Lei X., Li M. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 1372.
9. *Bo Q.-B., Wang H.-Y., Wang D.-Q. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 10163.
10. *Goldberg A., Kiskin M., Shalygina O. et al.* // Chem. Asian J. 2016. V. 11. P. 604.
11. *Кискин М.А., Доброхотова Ж.В., Богомяков А.С. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 6. С. 1488.
12. *Zheng S.-R., Tan J.-B., Cai S.-L. et al.* // CrystEngComm. 2016. V. 18. P. 8672.
13. *Kiraev S.R., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 15.
14. *Hou S., Tang X.-Y., Li Y. et al.* // J. Mol. Struct. 2018. V. 1167. P. 239.
15. *Nesterov D.S., Nesterova O.V., Pombeiro A.J.L.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 355. P. 199.
16. *Wei L.-Q., Ye B.-H.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 4385.
17. *Kuhn P.-S., Cremer L., Gavriluta A. et al.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 13703.
18. *Shi F.-N., Pinto M.L., Ananias D., Rocha J.* // Micropor. Mesopor. Mat. 2014. V. 188. P. 172.
19. *Ding Y.-J., Li T., Hong X.-J. et al.* // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 3945.
20. *Sapianik A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 1599.
21. *Zou J., Li L., You S. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 16432.
22. *Feng X., Feng Y., Guo N. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 1713.
23. *Sapchenko S.A., Demakov P.A., Samsonenko D.G. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 2286.
24. *Zhao S., Hao X.-M., Liu J.-L. et al.* // J. Solid State Chem. 2017. V. 255. P. 76.
25. *Litvinova Yu.M., Gayfulin Y.M., Kovalenko K.A. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 2072.
26. *Bolotov V.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 5074.
27. *Dobrokhotova Zh.V., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. P. 3116.
28. *Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N., Bogomyakov A.S. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 547.
29. *Бажина Е.С., Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н. и др.* // Журн. структур. химии. 2019. Т. 6. № 6. С. 893.
30. *Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Bogomyakov A.S. et al.* // Polyhedron. 2014. V. 77. P. 47.

31. *Бажина Е.С., Александров Г.Г., Кискин М.А. и др.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 11. С. 641. <https://doi.org/10.7868/S0132344X17110019>
32. *Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N., Bogomyakov A.S. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 547.
33. *Заузолкова Н.В., Зорина Е.Н., Сидоров А.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 7. С. 1404.
34. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
35. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ИЛ, 1963. 590 с.
36. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS, Inc., 1997.
37. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 2004.
38. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
39. *Бажина Е.С., Александров Г.Г., Сидоров А.А., Еременко И.Л.* // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 11. С. 657. <https://doi.org/10.7868/S0132344X15110018>
40. *Бажина Е.С., Александров Г.Г., Кискин М.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 7. С. 1475.
41. *Бажина Е.С., Никифорова М.Е., Александров Г.Г. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 5. С. 779.
42. *Бажина Е.С., Александров Г.Г., Ефимов Н.Н. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 4. С. 962.
43. *Бажина Е.С., Александров Г.Г., Кискин М.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 1. С. 249.
44. *Vazhina E.S., Gogoleva N.V., Aleksandrov G.G. et al.* // Chem. Select. 2018. P. 13765.
45. *Vazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 5075.