

УДК 54.022:541.49:546.02:546.763:547-32

СТРУКТУРООБРАЗУЮЩАЯ РОЛЬ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА(III) С АНИОНАМИ ЦИКЛОПРОПАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. Е. С. Бажина¹, *, М. А. Шмелев¹, М. А. Кискин¹, И. Л. Еременко^{1, 2}

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

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 19.10.2020 г.

После доработки 22.10.2020 г.

Принята к публикации 23.10.2020 г.

С целью изучения процессов химической сборки координационных полимеров с ионами Cr^{3+} и щелочных металлов исследовано взаимодействие $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с калиевой, натриевой и литиевой солями циклопропан-1,1-дикарбонической кислоты (H_2Cpdc) в соотношении 1 : 3. Установлено, что природа щелочного металла, вводимого в реакцию, оказывает влияние на состав и строение образующихся соединений. В реакции $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2(\text{Cpdc})$ формируется 3D-полимерный комплекс $[\text{KCr}(\text{Cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (I), образованный бисхелатными анионными фрагментами $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Использование $\text{Na}_2(\text{Cpdc})$ и $\text{Li}_2(\text{Cpdc})$ в аналогичных условиях приводит к образованию 3D-полимеров $[\text{Na}_4\text{Cr}(\text{Cpdc})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)]_n$ (II) и $\{[\text{Li}_8\text{Cr}_2(\text{Cpdc})_8(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (III) соответственно, содержащих трисхелатные анионные фрагменты $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_3]^{3-}$. Отличительной особенностью соединения III является наличие в его структуре фрагментов $\{\text{Li}(\text{Cpdc})\}^-$, в которых анион Cpdc^{2-} образует шестичленный хелатный цикл с ионом Li^+ . Кристаллические структуры соединений I–III установлены методом РСА (CIF files CCDC № 2031258 (I), 2031260 (II), 2031261 (III)).

Ключевые слова: комплексы хрома(III), циклопропан-1,1-дикарбоническая кислота, щелочные металлы, синтез, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21030014

Интенсивные исследования последнего десятилетия в области химии замещенных малоновых кислот ($\text{H}_2\text{R}^1\text{R}^2\text{Mal}$) позволили выявить их широкие координационные возможности для конструирования полиядерных соединений и координационных полимеров разнообразного строения с различными сочетаниями атомов металлов ($s-d$, $d-d'$, $d-f$) и установить закономерности изменения кристаллической структуры и физико-химических свойств в зависимости от природы исходных соединений металлов, условий синтеза и растворителей или геометрических характеристик заместителя в малонат-анионе [1–6]. В частности, на примере соединений оксованадия(IV), формирующего с анионами $\text{R}^1\text{R}^2\text{Mal}^{2-}$ бисхелатный анионный “блок” $\{\text{VO}(\text{R}^1\text{R}^2\text{Mal})_2\}^{2-}$, было показано, что увеличение размера заместителя при переходе от циклопропан-1,1-дикарбонической кислоты (H_2Cpdc) к бутилмалоновой (H_2BuMal) способствует понижению размерности полимерной структуры и образованию соединений слоистого или цепочечного строения [7, 8]. Анионы Cpdc^{2-} , содержащие жесткий циклопропановый фрагмент, при синтезе координационных полимеров меди(II) с катионами щелочноземельных металлов, напротив, способны формированию 3D-каркасных пористых структур [9], а в случае гомометаллических комплексов $3d$ -переходных металлов и лантанидов – соединений 2D-полимерного строения [10–13].

Катионы щелочных и щелочноземельных металлов, вводимые в реакцию в составе соли дикарбонической кислоты, также способны играть структурообразующую роль как при формировании новых $s-3d$ -молекул, так и в процессе роста кристаллов, влияя на упаковку и пространственную архитектуру возникающей системы. За счет образования ионных связей $\text{M}-\text{O}$ с металлсодержащими бисмалонатными фрагментами ионы s -элементов участвуют в самоорганизации супрамолекулярной структуры соединения в кристалле. Ионный радиус катиона щелочного металла, который, как правило, больше радиусов $3d$ -элементов, зачастую оказывает влияние на тип и размерность структуры. Например, катионы лития вследствие малого радиуса ($r(\text{M}^+)$, Å: Li (0.68), Na (0.98), K (1.33)), близкого к радиусу двухзарядных катионов $3d$ -металлов и

Cr^{3+} (0.64 Å) [14], способствуют формированию в малонатных системах соединений молекулярного строения, в то время как катионы натрия и калия образуют, в зависимости от геометрии заместителя, слоистые или каркасные структуры [4]. Известны многочисленные примеры направляемой катионами щелочных металлов самоорганизации супрамолекулярных архитектур и полиядерных комплексов в системах с другими полифункциональными лигандами [15–27].

Как было показано ранее, при взаимодействии хрома(III) с малонат-анионами возможно формирование не только бисхелатных $[\text{Cr}(\text{Mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, но и трисхелатных фрагментов $[\text{Cr}(\text{Mal})_3]^{3-}$, а также биядерных гидроксокарбоксилатных анионов $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Mal})_4]^{4-}$ [28–35], что в сочетании со стерическими эффектами заместителей в малонатном лиганде и варьированием условий синтеза позволяет увеличить разнообразие формирующихся структур [36, 37].

В настоящей работе исследовано взаимодействие нитрата хрома(III) с солями циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (M_2Cpdc , $\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$) в соотношении 1 : 3 в водной среде. Изучено влияние природы щелочного металла на состав и кристаллическую структуру формирующихся комплексов хрома(III) с анионами Cpdc^{2-} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез новых соединений выполняли на воздухе с использованием дистиллированной воды, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, Acros Organics), KOH (99+%), NaOH (99+%), $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99+%) H_2Cpdc (97%, Sigma Aldrich). ИК-спектры соединений регистрировали в интервале частот 4000–400 cm^{-1} на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (PerkinElmer), оборудованном приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

Синтез $[\text{KCr}(\text{Cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (I). К раствору $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.15 г, 0.37 ммоль) в 10 мл дистиллированной воды при 90°C добавляли раствор K_2Cpdc , полученный взаимодействием H_2Cpdc (0.146 г, 1.11 ммоль) и KOH (0.125 г, 2.22 ммоль) в 20 мл воды при 90°C. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при 90°C и выдерживали полученный раствор сине-зеленого цвета при медленном испарении ($T = 22^\circ\text{C}$) в течение 2 мес. Кристаллы малинового цвета, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали водой ($T = 5^\circ\text{C}$) и сушили на

воздухе. Выход соединения I 0.085 г (59.2% в расчете на $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %:	C 31.10;	H 3.27.
Для $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{KCr}$		
вычислено, %:	C 31.34;	H 3.16.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3146 ср.ш $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3027 сл, 2826 ср.ш, 1577 с $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1560 с, 1435 ср, 1412 ср, 1383 с $\nu_s(\text{COO}^-)$, 1237 с, 1209 ср, 1193 ср, 1088 ср, 1042 сл, 988 сл, 975 сл, 937 с, 868 с, 817 ср, 795 ср, 770 с, 756 с, 738 с, 660 с, 555 с, 524 с, 470 с, 430 сл.

Синтез $[\text{Na}_4\text{Cr}(\text{Cpdc})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)]_n$ (II). К раствору $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.15 г, 0.37 ммоль) в 10 мл дистиллированной воды при 90°C добавляли раствор Na_2Cpdc , полученный взаимодействием H_2Cpdc (0.146 г, 1.11 ммоль) и NaOH (0.090 г, 2.22 ммоль) в 25 мл воды при 90°C. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при 90°C и выдерживали полученный раствор зеленого цвета при медленном испарении ($T = 22^\circ\text{C}$) в течение 1 мес. Кристаллы темно-синего цвета, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием и сушили на воздухе. Выход соединения II 0.100 г (38.3% в расчете на $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %:	C 25.67;	H 3.45;	N 2.12.
Для $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_{21}\text{Na}_4\text{Cr}$			
вычислено, %:	C 25.87;	H 3.18;	N 2.01.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3385 ср.ш. $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3039 о. сл, 1678 сл, 1578 с $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1422 с, 1390 с $\nu_s(\text{COO}^-)$, 1348 с, 1237 с, 1208 ср, 1082 ср, 1060 о. сл, 992 о. сл, 979 о. сл, 933 с, 869 с, 826 сл, 807 сл, 792 сл, 769 ср, 757 ср, 740 с, 687 ср, 591 ср, 553 с, 515 с, 463 с.

Синтез $\{[\text{Li}_8\text{Cr}_2(\text{Cpdc})_8(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (III). К раствору $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.15 г, 0.37 ммоль) в 10 мл дистиллированной воды при 90°C добавляли раствор Li_2Cpdc , полученный взаимодействием H_2Cpdc (0.146 г, 1.11 ммоль) и $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.094 г, 2.22 ммоль) в 25 мл воды при 90°C. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при 90°C, выдерживали при 22°C в течение 1 мес. и отфильтровывали раствор зеленого цвета от мелкодисперсного зеленого осадка. Полученный фильтрат выдерживали при медленном испарении ($T = 22^\circ\text{C}$) в течение 2 мес. Кристаллы темно-синего цвета, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием и сушили на воздухе. Вы-

ход соединения III 0.054 г (23.6% в расчете на $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %: C 34.04; H 3.16.
Для $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{O}_{38}\text{Li}_8\text{Cr}_2$
вычислено, %: C 34.37; H 2.88.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3458 ср. ш $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3394 ср. ш $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3124 о. сл., 3022 о. сл., 1558 с $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1435 с, 1400 с $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1243 с, 1214 с, 1082 ср., 1045 сл., 978 ср., 944 с, 871 с, 811 ср., 801 ср., 754 с, 555 с, 487 с.

РСА монокристаллов I–III выполнен на дифрактометре Bruker SMART APEX II, оборудованном CCD-детектором ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [38]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [39]. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов и молекул воды генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Атомы водорода OH-групп в структурах I и II локализованы из разностных Фурье-синтезов, в структуре III – генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX-2018 [40] с использованием Olex 2 1.3 [41]. В структуре II атом Na(1) разупорядочен по двум положениям (Na(1A) и Na(1B)) с равными заселенностями 0.5. В структуре III атом Li(1) имеет заселенность 0.5, молекулы воды O(10) и O(17) разупорядочены по двум положениям (O(10A), O(10B) и O(17A), O(17B) соответственно) с заселенностями 0.5. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I–III приведены в табл. 1.

Структурные данные депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2031258 (I), 2031260 (II), 2031261 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с K_2Cpdc (получен реакцией H_2Cpdc и KOH в водном растворе) в мольном соотношении 1 : 3 в водном растворе при 90°C привело к образованию малиновых кристаллов соединения $[\text{KCr}(\text{Cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (I). Замена K_2Cpdc на Na_2Cpdc в тех же условиях позволила выделить темно-синие кристаллы $[\text{Na}_4\text{Cr}(\text{Cpdc})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)]_n$ (II), в то время как использование Li_2Cpdc в аналогичной реакции приводило к кристаллизации соединения $\{[\text{Li}_8\text{Cr}_2(\text{Cpdc})_8(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (III).

Структура I образована моноядерными анионными фрагментами $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, в составе

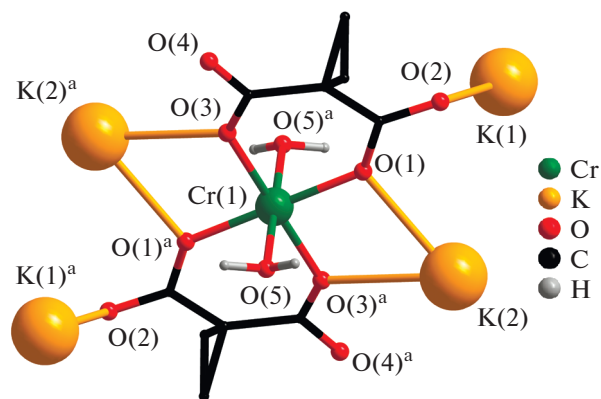


Рис. 1. Строение моноядерных анионов $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ и их связывание атомами калия в структуре I (атомы водорода циклопропановых фрагментов не показаны). Коды симметрии: ^a 0.66667 – x, 0.33333 – y, 1.33333 – z.

которых атом Cr(1) находится в октаэдрическом окружении, координируя два хелатных дианиона Cpdc^{2-} и две монодентатные молекулы воды (рис. 1). Четыре атома O карбоксилатных лигандов находятся в экваториальной плоскости полиэдра и образуют близкие по длине связи Cr–O (табл. 2), а атомы O молекул воды занимают аксиальные позиции октаэдра (Cr–O(H_2O) 1.9930(13) \AA). Отметим, что формирование бисхелатного аниона $[\text{Cr}(\text{R}^1\text{R}^2\text{Mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ранее также наблюдалось в соединении K–Cr(III) с анионами Sbdc^{2-} , кристаллизующемся в среде этанола. Однако данное соединение в кристалле имело не 3D-, а 2D-полимерную структуру, что можно объяснить стерическим эффектом более объемного циклобутанового фрагмента в малонат-анионе [37].

В структуре I находятся два типа кристаллографически независимых атомов K (K(1) и K(2)). Атомы K(2) образуют связи с атомами O карбоксилатных лигандов, участвующими в хелатировании Cr(1), и связывают фрагменты $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ в полимерные слои (Cr(1)⋯K(2) ~ 3.723 \AA) (рис. 2, табл. 2). Кратчайшее расстояние Cr⋯Cr в слое равно 6.3966 \AA . Полимерные слои, в свою очередь, за счет координации не участвующих в хелатировании атомов O карбоксильных групп атомами калия K(1) объединены в 3D-полимерную структуру (рис. 3), в которой каждый фрагмент $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ окружен четырьмя катионами калия. Окружение атомов калия сформировано исключительно атомами O карбоксильных групп, а молекулы воды, присутствующие в структуре I, координированы только к атомам Cr. Кристаллическая структура I дополнительно стабилизируется за счет образования водородных связей между атомами H молекул воды и атомами O карбоксильных групп соседних фрагментов $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ в

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто-формула	$C_{10}H_{12}O_{10}KCr$	$C_{15}H_{22}N_4O_{21}NaCr$	$C_{35}H_{35}O_{38}Li_8Cr_2$
M	383.30	696.29	2446.30
T , К	150	296	273
Сингония	Тригональная	Тригональная	Моноклинная
Пр. гр.	$R\bar{3}c$	$P3_121$	$C2/m$
a , Å	12.7944(3)	9.5533(7)	27.30(4)
b , Å	12.7944(3)	9.5533(7)	14.87(2)
c , Å	42.9765(10)	24.9257(16)	13.97(2)
α , град	90	90	90
β , град	90	90	117.76(4)
γ , град	120	120	90
V , Å ³	6092.6(3)	1970.1(4)	5020(13)
Z	18	3	2
ρ (выч.), г см ⁻³	1.880	1.761	1.618
μ , мм ⁻³	1.205	0.599	0.545
θ_{\min} – θ_{\max} , град	2.64–26.39	2.46–27.77	2.59–27.10
$F(000)$	3510	1065	2484
T_{\min}/T_{\max}	0.577/0.745	0.887/0.970	0.332/0.746
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15$, $-12 \leq k \leq 15$, $-53 \leq l \leq 53$	$-8 \leq h \leq 11$, $-8 \leq k \leq 11$, $-28 \leq l \leq 30$	$-30 \leq h \leq 30$, $-16 \leq k \leq 16$, $-15 \leq l \leq 15$
Измерено отражений	12872	9623	12190
Независимых отражений	1382	2584	3826
R_{int}	0.0260	0.0531	0.0953
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	1325	2229	2594
GOOF	1.062	1.057	1.025
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0281$, $wR_2 = 0.0831$	$R_1 = 0.0562$, $wR_2 = 0.1438$	$R_1 = 0.1079$, $wR_2 = 0.2645$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0292$, $wR_2 = 0.0842$	$R_1 = 0.0657$, $wR_2 = 0.1506$	$R_1 = 0.1519$, $wR_2 = 0.2999$
Остаточная электронная плотность ($\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$), e/Å ³	–0.835/0.404	–0.478/0.710	–1.405/ 3.311

Таблица 2. Основные длины связей (d) и углы (ω) в структурах I–III

Связь	d , Å		
	I (M = K)	II (M = Na)	III (M = Li)
Cr–O (Crdc)	1.9365(12)–1.9534(12)	1.949(3)–1.956(3)	1.948(6)–1.980(6)
M–O (Crdc)	2.7138(13)–2.7983(12)	2.261(4)–2.468(7)	1.87(4)–2.58(2)
M–O (H ₂ O)		2.215(8)–2.78(1)	1.88(3)–2.446(11)
Угол	ω , град		
OCrO (смежные)	87.81(6)–92.19(6)	88.64(15)–92.2(2)	86.4(3)–95.8(3)

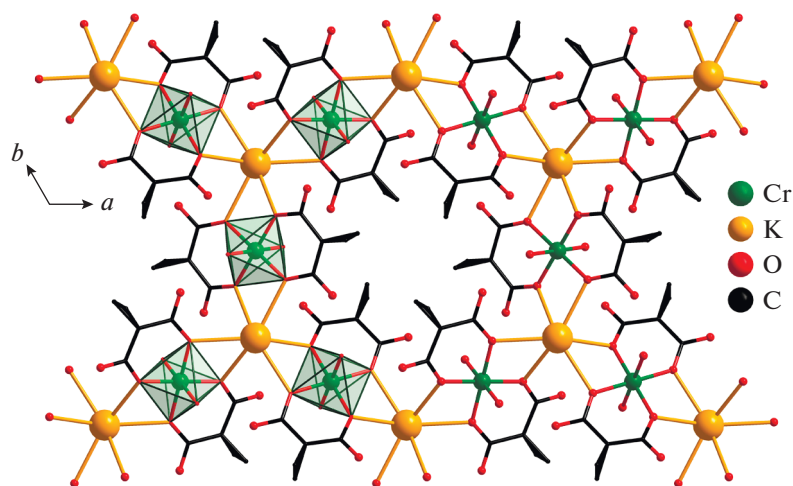


Рис. 2. Строение полимерного слоя в структуре I (атомы водорода не показаны).

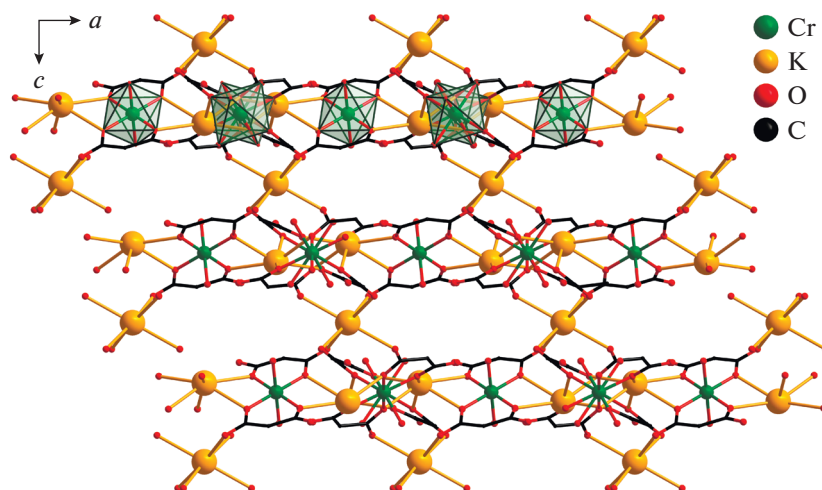


Рис. 3. Фрагмент 3D-полимерной структуры соединения I (циклопропановые фрагменты анионов кислоты и атомы водорода не показаны).

полимерном слое, а также между атомами Н циклопропановых фрагментов и атомами О молекул воды соседних полимерных слоев (табл. 3).

В структуре II атомы Cr(1) формируют трисхелатные анионные фрагменты $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_3]^{3-}$, располагающиеся на оси второго порядка. Атом хрома координирует шесть атомов О трех хелатных анионов Cpdc^{2-} , формирующих октаэдрическое окружение металлоцентра с близкими значениями длин связей Cr–O и углов OCrO (рис. 4, табл. 2). В структуре II присутствуют два типа кристаллографически независимых атомов натрия (Na(1) и Na(2)). Атом Na(1) разупорядочен по двум положениям (Na(1A) и Na(1B)) с заселенностью 0.5. Атом Na(2) связан с соседними атомами металла

(Na(1A) и Na(1B)) мостиковыми молекулами воды (O(1w), O(2w), O(3w)) и атомами кислорода карбоксильных групп (O(1), O(4)) с формированием зигзагообразных 1D-полимерных цепочек в плоскости *ab* (расстояния Na(1A)⋯Na(2) 3.028(6), 3.184(6) Å, Na(1B)⋯Na(2) 3.302(6), 3.545(7) Å). Атомы натрия Na(1A) и Na(1B) достраивают свое окружение координацией атома кислорода (O(1N)) мостикового аниона NO_3^- , связывая полимерные цепочки в катионный слой $\{\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)\}_n^{3n+}$ (Na⋯O(NO_3) 2.161(11), 3.193(13) Å) (рис. 5). В кристалле II атомы Na координируют атомы О карбоксильных групп фрагментов $\{\text{Cr}(\text{Cpdc})_3\}$ (каждый фрагмент $\{\text{Cr}(\text{Cpdc})_3\}$ окружен десятью атомами Na), которые свя-

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в структурах I–III*

D–H...A	Расстояние, Å			Угол D–H...A, град
	D–H	H...A	D...A	
I				
O(5)–H(1a)···O(4) ⁱ	0.74	1.85	2.5822(18)	169
O(5)–H(1b)···O(2) ⁱⁱ	0.90	1.81	2.706(2)	175
C(5)–H(5a)···O(5) ⁱⁱⁱ	0.99	2.56	3.530(3)	165
II				
O(2w)–H(2wa)···O(1N)	0.70	2.32	2.940(10)	148
O(2w)–H(2wb)···O(3) ⁱ	0.82	2.02	2.837(5)	171
O(3w)–H(3wa)···O(5) ⁱⁱ	0.85	2.01	2.856(6)	173
O(3w)–H(3wb)···O(1N)	0.85	2.40	2.997(9)	128
O(3w)–H(3wb)···O(3w) ⁱⁱⁱ	0.85	2.60	3.045(9)	114
O(1w)–H(1wa)···O(2N) ^{iv}	0.85	1.95	2.794(11)	177
O(1w)–H(1wb)···O(2)	0.85	2.33	2.924(6)	127
O(1w)–H(1wb)···O(5)	0.85	2.45	3.251(7)	157
III				
O(7w)–H(7wa)···O(4) ⁱ	0.85	2.09	2.865(16)	151
O(7w)–H(7wb)···O(4) ⁱⁱ	0.85	2.30	2.865(16)	125
O(11w)–H(11a)···O(10B)	0.86	2.54	3.21(3)	135
O(12w)–H(12a)···O(7) ⁱⁱⁱ	0.85	2.07	2.904(12)	167
O(12w)–H(12b)···O(8w) ^{iv}	0.85	2.05	2.83(3)	153
C(13)–H(13a)···O(16) ^v	0.97	2.40	3.334(14)	161

* Коды симметрии: ⁱ $2/3 + x - y, 1/3 + x, 4/3 - z$; ⁱⁱ $-1/3 + y, 1/3 - x + y, 4/3 - z$; ⁱⁱⁱ $2/3 - x + y, 1/3 + y, -1/6 + z$ (I). ⁱ $-x, 1 + y, z$; ⁱⁱ $y, 1 + x, 1 - z$; ⁱⁱⁱ $y, x, 1 - z$; ^{iv} $x, 1 + y, z$ (II). ⁱ $1 - x, y, 1 - z$; ⁱⁱ $1 - x, 1 - y, 1 - z$; ⁱⁱⁱ $1/2 - x, -1/2 + y, 1 - z$; ^{iv} $1/2 - x, 1/2 + y, 1 - z$; ^v $1/2 - x, 1/2 + y, 2 - z$ (III).

зывают катионные слои $\{\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)\}_n^{3n+}$ в каркасную структуру (Cr···Cr 9.553(7) Å, Cr···Na 4.821–6.341 Å) (рис. 6). Структура комплекса II дополнительно стабилизирована обширной сетью внутримолекулярных водородных связей, в образовании которых принимают участие молекулы воды, атомы кислорода карбоксильных групп и нитрат-анионов (табл. 3).

Структура III, подобно II, образована моноядерными анионными фрагментами $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_3]^{3-}$, в которых атом Cr(1) координирует три хелатных дианиона Cpdc²⁻ и находится в октаэдрическом координационном окружении (рис. 7, табл. 2). В структуре III определено десять кристаллографических независимых атомов лития (рис. 7), которые формируют “слои”, содержащие два типа цепочек: $\{\text{Li}(4)\cdots\text{Li}(10)\cdots\text{Li}(1)\cdots\text{Li}(2)\cdots\text{Li}(1)\cdots\text{Li}(10)\}$, состоящие из семи атомов лития, и полимерные

$\{\cdots\text{Li}(6)\cdots\text{Li}(5)\cdots\text{Li}(6)\cdots(\text{Li}(9), \text{Li}(8), \text{Li}(7))\cdots\text{Li}(3)\cdots(\text{Li}(9), \text{Li}(8), \text{Li}(7))\cdots\}_n$ (рис. 8). В цепочке первого типа два атома Li(1) (имеет заселенность 0.5) связаны с центральным Li(2) мостиковыми молекулами воды O(1w) и O(10A) (имеет заселенность 0.5) (Li(1)···Li(2) 3.08(4) Å). Каждый атом Li(1) связан с Li(10) за счет мостиковых молекул воды O(10B) (имеет заселенность 0.5) и O(17A) (имеет заселенность 0.5), а каждый атом Li(10) – с Li(4) за счет атомов O(6) карбоксильных групп хромосодержащих фрагментов $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_3]^{3-}$ (Li(1)···Li(10) 3.68(3), Li(10)···Li(4) 2.58(3) Å). “Центральный” атом Li(2) дополнительно координирует одну O(2w), а “концевые” Li(4) – две монодентатные молекулы воды (O(7w) и O(8w)) (рис. 7 и 8). В цепочке второго типа атом Li(9) координирует один анион Cpdc²⁻, формирующий с атомом металла шестичленный хелатный цикл. Ранее такой тип координации малонатного аниона наблюдался в

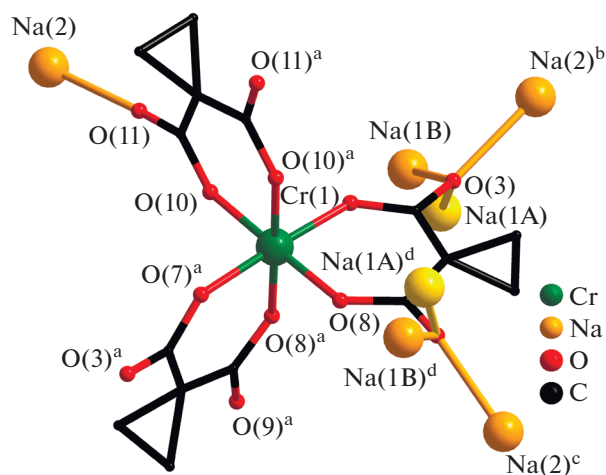


Рис. 4. Строение анионного фрагмента $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_3]^{3-}$ и его связывание с атомами натрия в структуре II (атомы водорода не показаны). Коды симметрии: ^a $-x, -x + y, 1.33333 - z$; ^b $1 + x, y, z$; ^c $-x, -1 - x + y, 1.33333 - z$; ^d $1 - y, 1 + x - y, 0.33333 + z$.

структуре диметилмалонатного комплекса $\text{Li}(\text{I})\text{--Co}(\text{II})$ [42]. Фрагмент $\{\text{Li}(9)(\text{Cpdc})\}^-$ далее за счет карбоксилатных атомов O аниона Cpdc^{2-} связывает еще три атома лития, $\text{Li}(8)$, $\text{Li}(7)$ и $\text{Li}(6)$, каждый из которых образует связи с двумя фрагментами $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_3]^{3-}$ соседних слоев ($\text{Li}(6)\cdots\text{Li}(9)$ 3.67(5), $\text{Li}(7)\cdots\text{Li}(9)$ 5.91(5), $\text{Li}(8)\cdots\text{Li}(9)$ 3.33(4) Å). Связывание $\text{Li}(9)$ в цепочке с $\text{Li}(3)$ осуществляется за счет координации атомов O(2) карбоксилат-анионов ($\text{Li}(3)\cdots\text{Li}(9)$ 2.64(4) Å). Атомы $\text{Li}(5)$ и $\text{Li}(6)$ связаны между собой одной мостиковой молекулой воды (O(10w)) и атомами O(19)

карбоксильных групп фрагментов $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_3]^{3-}$, принадлежащих соседним слоям ($\text{Li}(5)\cdots\text{Li}(6)$ 2.63(2) Å). Атомы $\text{Li}(7)$ и $\text{Li}(8)$ дополнительно координируют по одной молекуле воды (O(11w) и O(9w) соответственно) (рис. 7 и 8). Все типы атомов лития, кроме $\text{Li}(2)$, участвуют в связывании фрагментов $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_3]^{3-}$ между собой за счет координации атомов O карбоксильных групп, не участвующих в хелатировании атома Cr(1) (O(2), O(4), O(6), O(8), O(12) и O(19)). В формирующейся таким образом 3D-полимерной структуре слои из катионов лития чередуются со слоями анионных фрагментов $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_3]^{3-}$ (рис. 9). Кратчайшее расстояние $\text{Cr}\cdots\text{Cr}$ в пределах такого слоя равно 7.33 Å, между соседними слоями – 7.184 Å. Структура комплекса III дополнительно стабилизирована сетью водородных связей, в образовании которых принимают участие сольватные молекулы воды O(12w), координированные к атомам $\text{Li}(4)$ и $\text{Li}(7)$ молекулы воды O(7w), O(8w) и O(11w) и карбоксилатные атомы O (табл. 3).

Таким образом, в ряду синтезированных и структурно охарактеризованных соединений $\text{M}(\text{I})\text{--Cr}(\text{III})$ с анионами Cpdc^{2-} ($\text{M}(\text{I}) = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) природа щелочного металла оказывает влияние на состав и организацию полимерной структуры в кристалле и при этом не влияет на ее размерность – все три соединения имеют 3D-полимерное строение. В случае катионов K^+ (соединение I), несмотря на достаточное для формирования комплекса $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_3]^{3-}$ количество карбоксилат-анионов в реакционной системе (соотношение $\text{Cr}:\text{Cpdc}^{2-} = 1:3$), формируется фрагмент $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, содержащий только два аниона кислоты. В системах с катионами Na^+ и Li^+

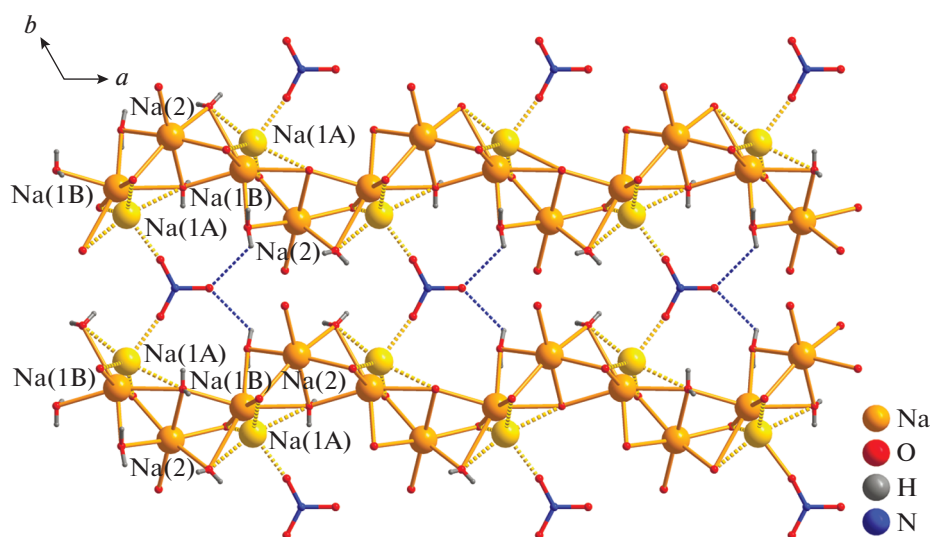


Рис. 5. Формирование катионных слоев $\{\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)\}_n^{3n+}$ в структуре II. Синей пунктирной линией показаны водородные связи.

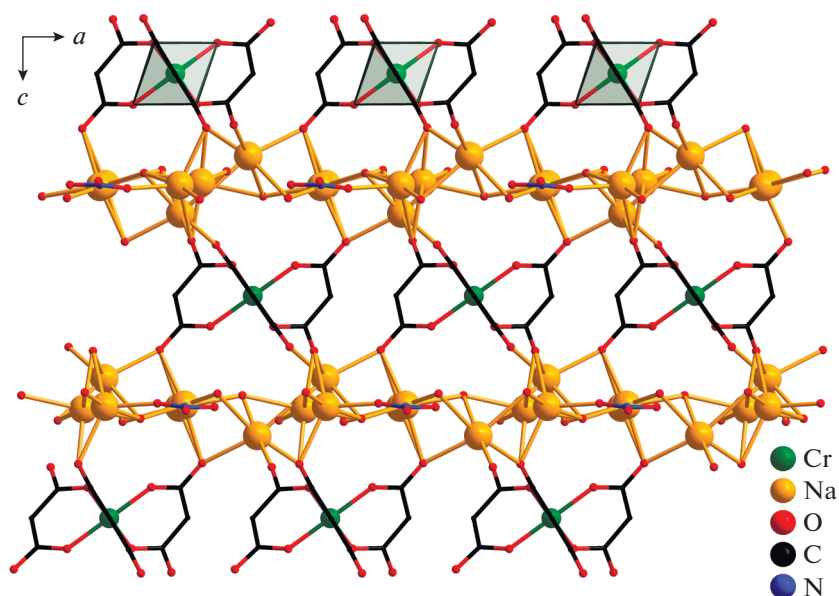


Рис. 6. Фрагмент 3D-полимерной структуры соединения II (циклопропановые фрагменты анионов кислоты и атомы водорода молекул воды не показаны).

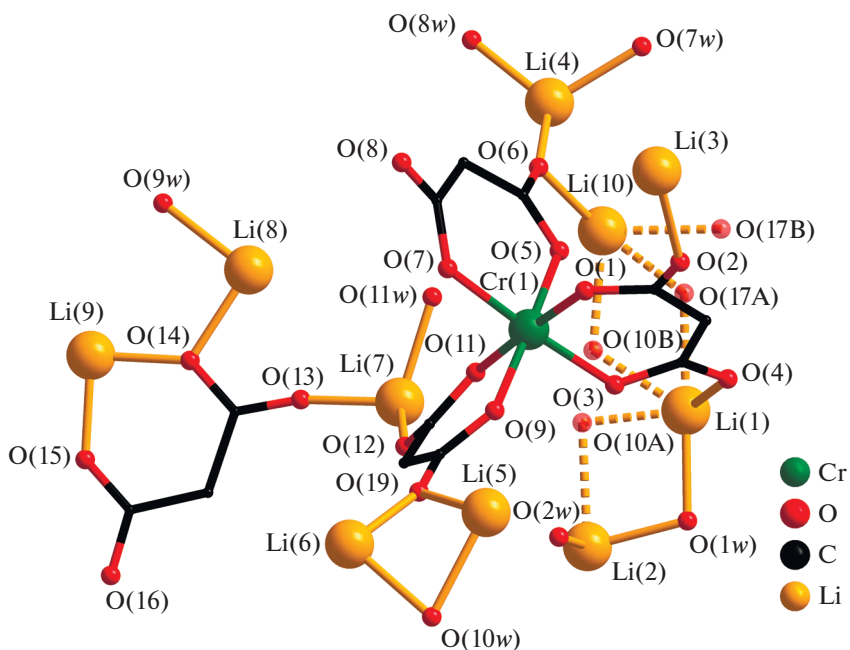


Рис. 7. Элементарный фрагмент полимерной структуры III: строение анионного фрагмента $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_3]^{3-}$ и его связывание с неэквивалентными атомами лития (циклопропановые фрагменты анионов кислоты и атомы водорода молекул воды не показаны).

(соединения II и III) происходит образование трисхелатного анионного “блока” $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_3]^{3-}$, однако в случае Na^+ в формировании полимерной структуры в кристалле дополнительно участвуют анионы NO_3^- , а в случае Li^+ – анионные фрагменты $\{\text{Li}(\text{Cpdc})\}^-$, в которых анион дикар-

боновой кислоты образует шестичленный хелатный цикл с ионом Li^+ . Кроме того, кристаллические структуры II и III имеют схожую послынную организацию – в них слои связанных между собой катионов Na^+ или Li^+ чередуются со слоями, образованными фрагментами $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_3]^{3-}$. В отли-

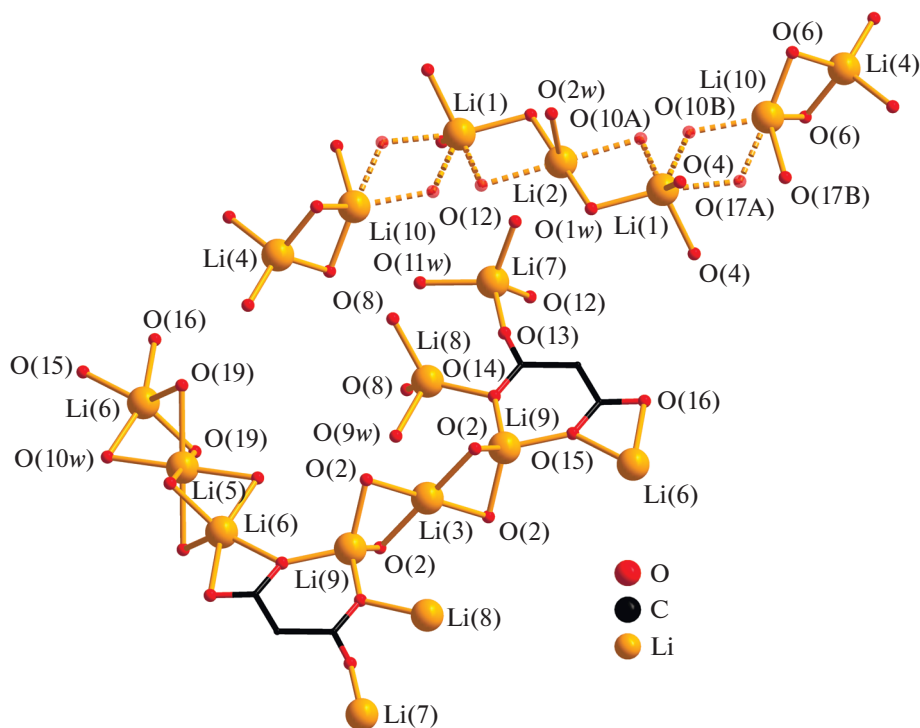


Рис. 8. Фрагмент слоя, образованного атомами лития, в структуре III (циклопропановые фрагменты анионов кислоты и атомы водорода не показаны).

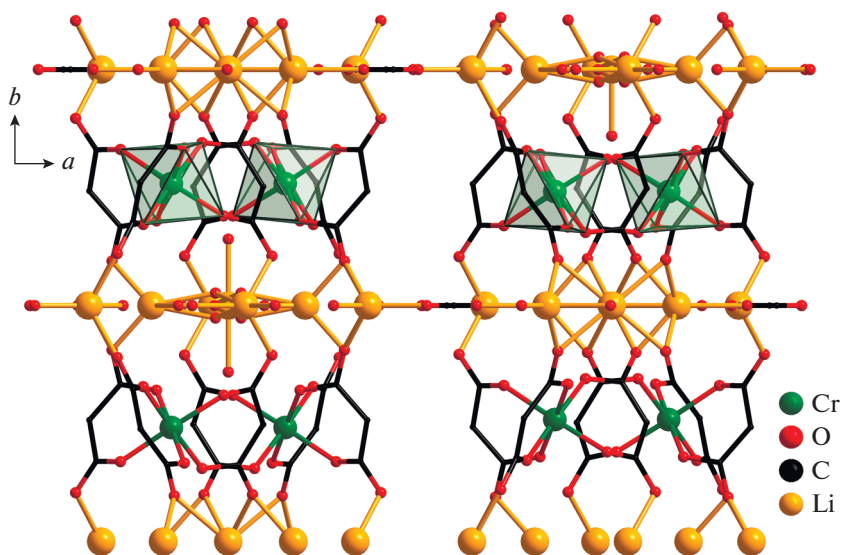


Рис. 9. Фрагмент каркасной структуры III, образованной слоями взаимосвязанных атомов лития и анионными фрагментами $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_3]^{3-}$ (циклопропановые фрагменты анионов кислоты и атомы водорода не показаны).

чие от них, слои каркасной структуры I образованы анионными фрагментами $[\text{Cr}(\text{Cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, связанными между собой катионами K^+ .

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. Guo M.-L., Wang F.-Q. // *Acta Crystallogr. C*. 2010. V. 66. P. m184.
2. Gil-Hernández B., Gili P., Pasán J. et al. // *CrystEngComm*. 2012. V. 14. P. 4289.
3. Gil-Hernández B., Calahorra A.J., Gili P., Sanchiz J. // *Dalton Trans*. 2017. V. 46. P. 5260.
4. Бажина Е.С., Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н. и др. // *Журн. структур. химии*. 2019. Т. 60. № 6. С. 893 (Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // *J. Struct. Chem*. 2019. V. 60. P. 855).
5. Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Aleksandrov G.G. et al. // *Chem. Select*. 2018. P. 13765.
6. Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem*. 2018. P. 5075.
7. Бажина Е.С., Никифорова М.Е., Александров Г.Г. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. № 5. С. 779 (Bazhina E.S., Nikiforova M.E., Aleksandrov G.G. et al. // *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*. 2011. V. 60. P. 797).
8. Бажина Е.С., Александров Г.Г., Сидоров А.А., Еременко И.Л. // *Коорд. химия*. 2015. Т. 41. № 11. С. 657 (Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Sidorov A.A., Eremenko I.L. // *Russ. J. Coord. Chem*. 2015. V. 41. P. 730). <https://doi.org/10.1134/S1070328415110019>
9. Dobrokhotova Zh.V., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem*. 2015. P. 3116.
10. Schwarz T., Petri A., Schilling J., Lentz A. // *Acta Crystallogr. C*. 1998. V. 54. P. 1104.
11. Petri A., Schwarz T., Schilling J., Lentz A. // *Acta Crystallogr. C*. 1999. V. 55. P. 1247.
12. Song T.-Q., Dong J., Gao H.-L., Cui J.-Zh. // *Inorg. Chim. Acta*. 2017. V. 466. P. 393.
13. Song T.-Q., Dong J., Yang A.-F. et al. // *Inorg. Chem*. 2018. V. 57. P. 3144.
14. Рабинович В.А., Хавин З.Я. *Краткий химический справочник*. Л.: Химия, 1978. С. 22.
15. Aromi G., Bell A.R., Helliwell M. et al. // *Chem. Eur. J*. 2003. V. 9. P. 3024.
16. Klausmeyer K.K., Wilson S.R., Rauchfuss T.B. // *J. Am. Chem. Soc*. 1999. V. 121. P. 2705.
17. Du M., Bu X.-H., Guo Y.-M., Ribas J. // *Chem. Eur. J*. 2004. V. 10. P. 1345.
18. Фурсова Е.Ю., Кузнецова О.В., Романенко Г.В. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2006. № 11. С. 1863 (Fursova E.Yu., Kuznetsova O.V., Romanenko G.V., Ovcharenko V.I. // *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*. 2006. V. 55. P. 1933).
19. Khanra S., Helliwell M., Tuna F. et al. // *Dalton Trans*. 2009. P. 6166.
20. Leong W.L., Vittal J.J. // *New J. Chem*. 2010. V. 34. P. 2145.
21. Hazra A., Gupta S., Roy S. et al. // *Polyhedron*. 2011. V. 30. P. 187.
22. Dobrokhotova Zh., Emelina A., Sidorov A. et al. // *Polyhedron*. 2011. V. 30. P. 132.
23. Gupta S., Kirillova M.V., Guedes da Silva M.F.C. et al. // *Inorg. Chem*. 2013. V. 52. P. 8601.
24. González-Riopedre G., Bermejo M.R., Fernández-García M.I. et al. // *Inorg. Chem*. 2015. V. 54. P. 2512.
25. Beyer A., von Gernler M.S., Pflock S. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem*. 2018. V. 2018. P. 765.
26. Jiang Y., Wang T., Bai M., Jiang J. // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 157. P. 133.
27. Луценко И.А., Кискин М.А., Александров Г.Г. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 3. С. 449 (Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Alexandrov G.G. et al. // *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*. 2018. V. 67. P. 449).
28. Butler K.R., Snow M.R. // *Dalton Trans*. 1976. P. 251.
29. Scaringe R.P., Hatfield W.E., Hodgson D.J. // *Inorg. Chem*. 1977. V. 16. P. 1600.
30. Lethbridge J.W. // *Dalton Trans*. 1980. P. 2039.
31. Radanovic D.J., Trifunovic S.R., Grujic S.A. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 1989. V. 157. P. 33.
32. Hernandez-Molina M., Lorenzo-Luis P.A., Ruiz-Perez C. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2001. V. 313. P. 87.
33. Lemmer M., Lerner H.-W., Bolte M. // *Acta Crystallogr. E*. 2002. V. 58. P. m447.
34. Ghosh D., Powell D.R., Van Horn J.D. // *Acta Crystallogr. E*. 2004. V. 60. P. m764.
35. Delgado F.S., Sanchiz J., Lopez T. et al. // *CrystEngComm*. 2010. V. 12. P. 2711.
36. Bazhina E.S., Kiskin M.A., Korlyukov A.A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem*. 2020. P. 4116.
37. Бажина Е.С., Шмелев М.А., Корлюков А.А. и др. // *Коорд. химия*. 2021. Т. 47. № 2. С. 69 (Bazhina E.S., Shmelev M.A., Korlyukov A.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem*. 2021. V. 47. P. 105). <https://doi.org/10.1134/S1070328421020019>
38. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS, Inc., 1997.
39. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 2004.
40. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3.
41. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst*. 2009. V. 42. P. 339.
42. Zorina-Tikhonova E.N., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem*. 2017. P. 1396.