

УДК 54-386:547-32:546.02:546.763:546.43:546.41

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Ca(II)–Cr(III) И Ba(II)–Cr(III) С АНИОНАМИ ЦИКЛОБУТАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2025 г. Е. С. Бажина¹, *, М. А. Шмелев¹, М. А. Кискин¹, И. Л. Еременко¹

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

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

Поступила в редакцию 04.04.2024 г.

После доработки 17.04.2024 г.

Принята к публикации 19.04.2024 г.

Исследовано взаимодействие $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с бариевой и кальциевой солями циклобутан-1,1-дикарбонической кислоты (H_2Cbdc) в соотношении 1 : 3 в водном растворе. Показано, что продуктами изученных реакций, выделяющихся в кристаллическом виде, являются соединения, образованные биядерными тетраанионными фрагментами $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$, а природа вводимого в синтез щелочноземельного металла оказывает влияние на размерность получаемой полимерной структуры. В реакции с $\text{Ba}(\text{Cbdc})$ формируется соединение $\{[\text{Ba}_2\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I) 2D-полимерного строения, а замена Ba^{2+} на Ca^{2+} приводит к образованию координационного 1D-полимера $\{[\text{Ca}_2\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II). Кристаллические структуры соединений I и II установлены методом PCA (CCDC № 2344872 (I), 2344873 (II) соответственно).

Ключевые слова: комплексы хрома(III), циклобутан-1,1-дикарбоническая кислота, барий, кальций, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X25010065, **EDN:** MHFZBA

Внедрение ионов щелочноземельных металлов в структуру координационных соединений 3d-элементов позволяет получать гетерометаллические соединения s-3d, где s — ион щелочноземельного металла. Наиболее широко используемыми органическими лигандами для синтеза таких соединений являются O-донорные анионы моно- и поликарбонических кислот, а также полифункциональные N,O-донорные лиганды, содержащие карбоксильные группы. Известно, что такие лиганды способны формировать с ионами 3d-металлов устойчивые анионные блоки, при этом ионы щелочноземельного металла важны для их организации в кристаллической структуре. В итоге за счет ионных связей с донорными атомами анионных лигандов они могут встраиваться в полиядерный металлоостов [1–3] или связывать анионные фрагменты с образованием полимерных архитектур [4–6], топология которых зависит от природы иона s-элемента [7].

Исследование гетерометаллических s-3d-соединений имеет важное значение для разработки новых типов функциональных материалов, которые могут быть получены на основе координационных полимеров, например, обладающих люминесцентными [8–10], сорбционными свойствами [11–14] и каталитической активностью [15–17]. Кроме того, s-3d-соединения с ионами щелочноземельных металлов могут использоваться

как удобные предшественники оксидных материалов, получаемых путем твердофазного термоллиза [18–20].

Малоновая кислота и ее замещенные аналоги представляют особый класс карбоксилатных лигандов, которые обладают разнообразными координационными возможностями для конструирования гетерометаллических соединений, сочетающих ионы металлов разного типа. Соединения s-3d с дианионами малоновой кислоты представлены в литературе координационными полимерами, где 3d — Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) [21–30]. Проведенное нами систематическое изучение химии замещенных аналогов малоновой кислоты показало, что варьирование заместителя при атоме углерода, наряду с радиусом иона s-элемента, позволяет влиять на размерность и топологию полимерных s-3d-архитектур [31].

Гетерометаллические соединения Ba(II)–Cr(III) и Ca(II)–Cr(III) на основе дианионов незамещенной малоновой кислоты неизвестны. Замещенные малонаты подобного состава на сегодняшний день представлены ранее синтезированными нами соединениями Ba(II)–Cr(III) с дианионами диметилмалоновой кислоты [32]. Известны также примеры гетерометаллических комплексов Ba(II)–Cr(III) и Ca(II)–Cr(III) на основе оксалат-анионов [33–36] и анионов аминокислот [37–41]. Многие из этих

соединений сформированы на основе гидроксо-карбоксилатных блоков, содержащих полиядерные фрагменты $\{\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2\}$ [38–40], $\{\text{Cr}_4(\mu\text{-OH})_4\}$ и $\{\text{Cr}_6(\mu\text{-OH})_8\}$ [41], которые легко образуются в водных растворах благодаря протеканию процессов гидролиза.

Ранее нами были изучены реакции нитрата хрома(III) с калиевой, натриевой и литиевой солями циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (M_2Cbdc , $\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$) [45–47]. Было показано, что в реакциях с Li_2Cbdc и Na_2Cbdc легче происходит образование биядерных фрагментов $[\text{Cr}_2(\text{OR})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$), а кристаллизация полимерных соединений на их основе может происходить в результате координации примесных ионов Ca^{2+} [46, 47]. Формирование гидроксо-мостиковых анионных фрагментов наблюдалось нами ранее и при взаимодействии хрома(III) или железа(III) с бариевой солью диметилмалоновой [32] или незамещенной малоновой кислоты [48] соответственно.

В настоящей работе исследовано взаимодействие нитрата хрома(III) с бариевой и кальциевой солями циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты ($\text{M}(\text{Cbdc})$, $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$) в соотношении 1 : 3 в водной среде. Изучено влияние природы щелочноземельного металла на состав и кристаллическую структуру новых гетероядерных координационных соединений хрома(III) с анионами Cbdc^{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), $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (х. ч., “Химмед”), H_2Cbdc (99%, Fluorochem). ИК-спектры соединений регистрировали в интервале частот 4000–400 см^{-1} на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (PerkinElmer), оборудованном приставкой Quest ATR Accessory (Specac). Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

Синтез $\{[\text{Ba}_2\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I). Навески H_2Cbdc (0.162 г, 1.125 ммоль) и $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.213 г, 1.125 ммоль) растворяли в 20 мл дистиллированной воды при 50°C в течение 15 мин. К полученному прозрачному бесцветному раствору приливали раствор (0.150 г, 0.375 ммоль) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 100 мин при 50°C, затем охлаждали. Небольшое количество мелкодисперсного зеленого осадка, образовавшегося в ходе реакции, отделяли фильтрованием. Полученный раствор зеленого цвета выдерживали при медленном испарении ($T = 22^\circ\text{C}$) в течение 2 мес. Игольчатые кристаллы зеленого цвета, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой ($T = 22^\circ\text{C}$)

и сушили на воздухе. Выход соединения I 0.143 г (68% в расчете на $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %: С 25.26; Н 3.61.

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Ba}_2\text{Cr}_2\text{O}_{26}$ (с учетом трех сольватных молекул воды)

вычислено, %: С 25.62; Н 3.76.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 3500 о.сл $\nu(\text{O-H})$, 3363 ср.ш $\nu(\text{O-H})$, 3009 о.сл $\nu(\text{C-H})$, 2951 сл, 2870 о.сл, 1655 сл, 1609 с $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1582 с, 1438 сл, 1401 с, 1376 с $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1348 с, 1254 ср, 1239 сл $\nu(\text{C-C})_{\text{цикл}}$, 1164 сл, 1120 ср $\gamma(\text{C}(\text{-C})_2)$, 1109 ср, 997 сл, 922 с, 873 сл, 840 сл, 768 ср, 724 ср $\delta(\text{COO}^-)$, 639 ср, 545 с, 500 с, 479 с, 412 с.

Синтез $\{[\text{Ca}_2\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II). К навескам H_2Cbdc (0.108 г, 0.75 ммоль) и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.056 г, 0.75 ммоль) добавляли 20 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 20 мин при 90°C. К полученной суспензии белого цвета, охлажденной до 50°C, приливали раствор $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.100 г, 0.25 ммоль) в 10 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 90 мин при 50°C, затем охлаждали и фильтровали. Полученный раствор зеленого цвета выдерживали при медленном испарении ($T = 22^\circ\text{C}$) в течение 2 мес. Игольчатые кристаллы зеленого цвета, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой ($T = 22^\circ\text{C}$) и сушили на воздухе. Выход соединения II 0.039 г (30% в расчете на $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %: С 30.25; Н 4.41.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{CaCrO}_{14}$ (без учета двух сольватных молекул воды)

вычислено, %: С 29.82; Н 4.80.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 3635 о.сл $\nu(\text{O-H})$, 3367 ср.ш $\nu(\text{O-H})$, 3149 ср.ш $\nu(\text{O-H})$, 3006 сл $\nu(\text{C-H})$, 2961 сл $\nu(\text{C-H})$, 2868 о.сл, 1598 с $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1455 ср, 1372 с $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1325 с, 1255 ср, 1228 ср $\nu(\text{C-C})_{\text{цикл}}$, 1161 сл, 1121 ср $\gamma(\text{C}(\text{-C})_2)$, 1034 ср, 1010 ср, 952 ср, 918 ср, 873 сл, 850 сл, 766 с, 718 с $\delta(\text{COO}^-)$, 661 с, 515 с, 450 с.

РСА монокристаллов I и II выполнен на дифрактометре Bruker SMART APEX II, оборудованном CCD-детектором (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [49]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [50]. Атомы водорода OH-групп локализованы из разностных Фурье-синтезов. Остальные атомы водорода генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. В структуре I атомы карбоксилатных групп O(4) и O(10) разупорядочены по двум положениям с заселенностями, равными 0.60(5) и 0.40(5) для O(4A) и O(4B), 0.63(4) и 0.37(4) для O(10A) и O(10B) соответственно. Остаточная электронная плотность, относящаяся к разупорядоченным сольватным молекулам воды в структуре I, удалена из модели уточнения при помощи процедуры SQUEEZE в программе

PLATON [51]. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX-2018 [52] с использованием Olex 2-1.3 [53]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I и II приведены в табл. 1.

Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2344872 (I), 2344873 (II); 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 $\text{Ba}(\text{Cbdc})$ (получен реакцией H_2Cbdc и $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водном растворе) в мольном соотношении 1 : 3 в водном растворе при 50°C привело к образованию зеленых кристаллов соединения $\{[\text{Ba}_2\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I). Проведение синтеза I при более высокой температуре

приводит к увеличению количества мелкодисперсного зеленого осадка (см. экспериментальную часть). Замена $\text{Ba}(\text{Cbdc})$ на $\text{Ca}(\text{Cbdc})$ в аналогичной реакции позволила выделить зеленые кристаллы $\{[\text{Ca}_2\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II). Оба соединения являются смешанно-лигандными продуктами, сформировавшимися, вероятно, в результате частичного гидролиза соединений хрома(III) в процессе реакции.

Структуры I и II образованы биядерными тетраанионными фрагментами $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$, в которых атомы Cr связаны между собой двумя мостиковыми OH-группами. В состав фрагмента структуры I входят два типа кристаллографически независимых атомов металла (Cr(1) и Cr(2)), а в структуре II все атомы Cr эквивалентны. Каждый атом Cr координирует по два дианиона Cbdc^{2-} , формирующих шестичленные хелат-

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

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Ba}_2\text{Cr}_2\text{O}_{23}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{CaCrO}_{16}$
<i>M</i>	1071.21	519.41
<i>T</i> , К	296	100
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	12.3964(17)	8.3797(4)
<i>b</i> , Å	18.105(3)	10.7608(7)
<i>c</i> , Å	16.695(2)	12.3052(8)
α , град	90	74.643(2)
β , град	101.844(5)	84.764(2)
γ , град	90	76.920(2)
<i>V</i> , Å ³	3667.3(9)	1041.63(11)
<i>Z</i>	4	2
ρ (выч.), г см ⁻³	1.940	1.656
μ , мм ⁻³	2.78	0.87
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$, град	1.7–24.4	2.3–24.2
<i>F</i> (000)	2096	542
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.530/0.745	0.038/0.079
Интервалы индексов отражений <i>hkl</i>	$-14 \leq h \leq 13$ $-21 \leq k \leq 20$ $-19 \leq l \leq 19$	$-9 \leq h \leq 9$ $-12 \leq k \leq 12$ $-14 \leq l \leq 11$
Измерено отражений	29721	6655
Независимых отражений	6031	3216
<i>R</i> _{int}	0.097	0.059
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4265	2436
GOOF	1.040	1.092
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	0.0847, 0.1106	0.0598, 0.0785
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по всем отражениям	0.2158, 0.2290	0.1536, 0.1651
Остаточная электронная плотность ($\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$), е/Å ³	–1.03/2.72	–0.63/0.87

Таблица 2. Основные длины связей, кратчайшие межатомные расстояния (d) и углы (ω) в структурах соединений I и II

Связь/расстояние	$d, \text{\AA}$	
	I (M = Ba)	II (M = Ca)
Cr–O (ОН)	1.977(9), 1.983(9), 1.993(10), 1.997(10)	1.967(4), 1.973(3)
Cr–O (Cbdc)	1.927(9)–1.973(9)	1.963(3)–1.983(3)
M–O (Cbdc)	2.658(11)–3.20(3)	2.336(4)–2.511(4)
M–O (H ₂ O)	2.675(18)–3.240(17)	2.377(4)–2.534(4)
M–O (ОН)	3.065(10), 3.154(10)	2.671(4)
Cr...Cr	3.050(3)	3.010(2)
Угол	ω , град	
OCrO (смежные)	79.9(4)–98.9(4)	80.34(16)–97.32(15)
OCrO (развернутые)	168.3(4)–177.6(4)	168.81(15)–178.28(14)
Cr(μ -O)Cr	100.2(4), 100.3(4)	99.66(16)

ные циклы. Координационное окружение хрома (CrO₆) имеет геометрию искаженного октаэдра (параметр отклонения полиэдра от идеального октаэдра $S_Q(P)$, вычисленный с помощью программы SHAPE 2.1 [54], равен 0.568 для Cr(1) и 0.550 для Cr(2) в I и 0.458 для Cr(1) в II [55]), в вершинах которого находятся четыре атома O карбоксилатных групп дианионов Cbdc²⁻ и два атома O мостиковых ОН-групп, образующие общее ребро двух

смежных октаэдров в биядерном фрагменте (рис. 1 и 2, табл. 2).

В структуре I связи Cr(1)–O(22) и Cr(2)–O(21) с атомами O мостиковых ОН-групп заметно удлинены (1.993(10) и 1.997(10) Å соответственно) по сравнению с четырьмя остальными. Наименьшую длину имеют связи Cr(1) и Cr(2) с карбоксилатными атомами O(3) и O(15) (1.927(9) и 1.935(10) Å соответственно). В структуре II длины связей Cr–O находятся в более узком диапазоне (табл. 2); наибольшая и наименьшая по длине связи формируются между металлоцентром и атомами O карбоксилатных групп Cbdc²⁻ (Cr(1)–O(7) 1.963(3) Å и Cr(1)–O(3) 1.983(3) Å).

Большинство смежных углов OCrO координационных полиэдров хрома близки к 90° и находятся в диапазонах 84.9(4)°–96.6(4)° (в структуре I) и 83.77(14)°–94.51(14)° (в структуре II). Однако уг-

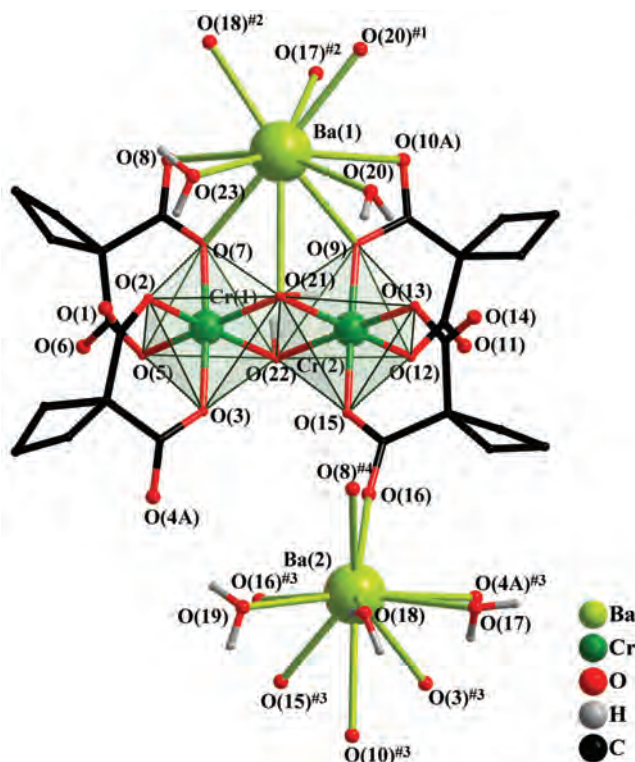


Рис. 1. Строение биядерного фрагмента $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$ и окружение атомов Ba в структуре I (атомы H при атомах C не показаны; для атомов O(4) и O(10) показаны только позиции O(4A) и O(10A)).

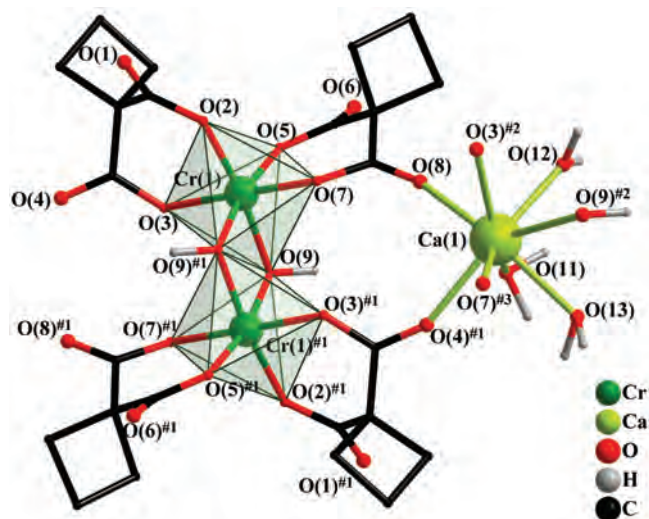


Рис. 2. Строение биядерного фрагмента $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$ и окружение атома Ca в структуре II (атомы H при атомах C не показаны). Коды симметрии: ^{#1} 1 – x, 1 – y, 1 – z; ^{#2} 1 + x, y, z; ^{#3} 2 – x, 1 – y, 1 – z.

лы O(21) Cr(1) O(22), O(22) Cr(2) O(21) (в I) и O(9) Cr(1) O(9) (в II), образуемые металлоцентром с мостиковыми атомами O, выходят за меньший предел этого диапазона (79.9(4)°, 79.6(4)° и 80.34(16)° соответственно). Величины углов O(2) Cr(1) O(5), O(9) Cr(2) O(22) (в I) и O(5) Cr(1) O(2) (в II) превышают больший предел данного диапазона (98.9(4)°, 97.4(4)° и 97.32(15)° соответственно). Величины развернутых углов O(5) Cr(1) O(21), O(13) Cr(2) O(22), O(2) Cr(1) O(22), O(12) Cr(2) O(21) (в I) и O(5) Cr(1) O(9), O(9) Cr(1) O(2) существенно отклоняются от 180° (168.3(4)°, 168.5(4)°, 170.0(4)°, 170.5(4)° и 168.81(15)°, 171.20(14)°, а углы O(3) Cr(1) O(7), O(15) Cr(2) O(9) (в I) и O(7) Cr(1) O(3) (в II) наиболее близки к 180° (176.1(4)°, 177.6(4)° и 178.28(14)°). Углы, образуемые атомами Cr биядерных фрагментов с атомами O двух мостиковых OH-групп, как в I, так и в II, близки к 100° (табл. 2).

В структуре I два типа кристаллографически независимых атомов Ba (Ba(1) и Ba(2)) попарно связаны между собой за счет трех мостиковых молекул воды (O(17), O(18), O(20)). Атомы Ba формируют бесконечные цепи, между которыми располагаются биядерные фрагменты $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$ (рис. 3). Каждый из хро-

содержащих фрагментов связан с двумя парами атомов Ba соседних цепей, координирующих атомы O(3), O(4), O(7), O(8), O(9), O(10), O(15), O(16) карбоксилатных групп (рис. 1, 3). Дополнительно каждый атом Ba образует связь с одним из атомов O мостиковых OH-групп (Ba(1) с O(21), а Ba(2) с O(22)) (рис. 1, табл. 2). Отметим, что в структуре ранее полученного нами диметилмалоната $\{[\text{Ba}_2\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Me}_2\text{mal})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ также формировались дополнительные контакты между атомами Ba и атомами O мостиковых OH-групп, связывающих атомы Cr, но расстояния $\text{O}\cdots\text{Ba}$ составляли 3.859 Å, а сама структура представляла собой 1D-полимер [32]. Атомы Ba(1) и Ba(2) также координируют по одной монодентатной молекуле воды, O(23) и O(19) соответственно; таким образом, в окружении каждого из них находятся десять атомов O (рис. 1). В кристаллической структуре I формируются внутримолекулярные водородные связи с участием карбоксилатных атомов O(2), O(6), O(7), O(10), O(12), O(13), O(14) и всех координированных молекул воды, а также между атомами H CH_2 -групп циклобутановых фрагментов и карбоксилатными атомами O, не участвующими в хелатировании (табл. 3).

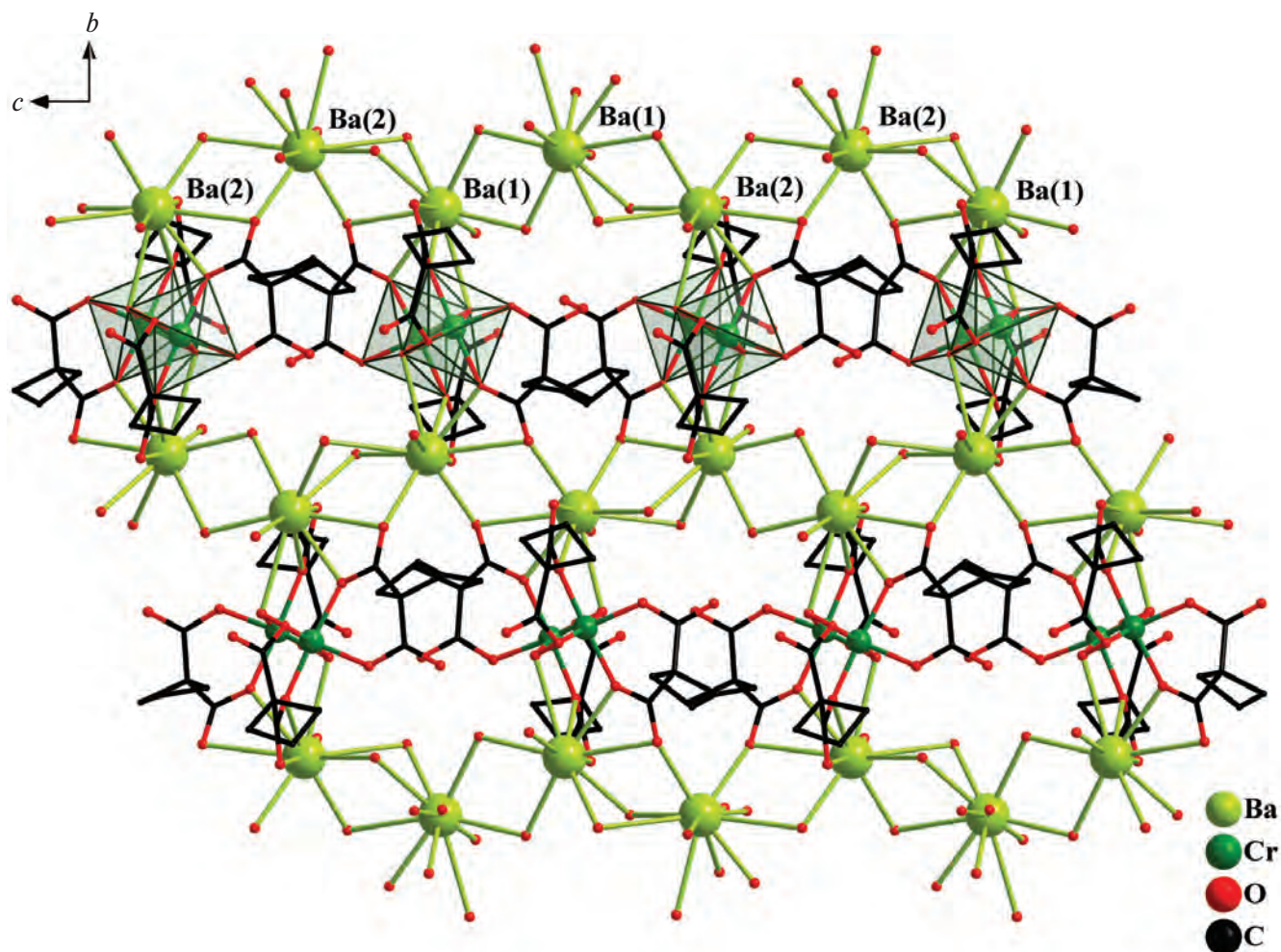


Рис. 3. Фрагмент полимерного слоя соединения I (вид вдоль оси a , атомы H не показаны).

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в структурах I и II*

D—H⋯A	Расстояние, Å			Угол D—H⋯A, град
	D—H	H⋯A	D⋯A	
I				
O(22)—H(10)⋯O(7)	0.89	2.34	2.875(14)	119
O(22)—H(10)⋯O(14) ⁱ	0.89	2.46	2.822(14)	128
O(17)—H(17B)⋯O(10A) ⁱⁱ	0.85	1.90	2.63(4)	143
O(17)—H(17B)⋯O(10B) ⁱⁱ	0.85	2.36	3.08(6)	143
O(18)—H(18A)⋯O(14) ⁱⁱⁱ	0.86	1.87	2.699(17)	159
O(19)—H(19A)⋯O(12) ^{iv}	0.85	1.98	2.817(18)	168
O(20)—H(20A)⋯O(13)	0.87	2.00	2.759(15)	145
O(20)—H(20B)⋯O(6) ⁱⁱ	0.87	2.05	2.841(16)	150
O(23)—H(23C)⋯O(2)	0.85	1.99	2.83(2)	172
C(5)—H(5A)⋯O(4B)	0.97	2.38	2.79(7)	105
C(5)—H(5B)⋯O(1)	0.97	2.42	2.83(2)	105
C(11)—H(11A)⋯O(8)	0.97	2.49	2.83(2)	100
C(11)—H(11B)⋯O(6)	0.97	2.47	2.86(2)	104
C(15)—H(15A)⋯O(11)	0.97	2.45	2.85(2)	104
C(15)—H(15B)⋯O(10A)	0.97	2.26	2.71(4)	107
C(23)—H(23A)⋯O(14)	0.97	2.43	2.78(2)	101
C(23)—H(23B)⋯O(16)	0.97	2.55	2.90(2)	102
II				
O(9)—H(9)⋯O(13) ⁱ	0.87	2.47	3.016(7)	121
O(9)—H(9)⋯O(2) ⁱⁱ	0.87	2.10	2.842(7)	144
O(10)—H(10C)⋯O(9)	0.87	1.81	2.673(8)	173
O(11)—H(11A)⋯O(6) ⁱⁱⁱ	0.87	1.97	2.841(7)	176
O(11)—H(11B)⋯O(14)	0.87	2.03	2.895(11)	175
O(12)—H(12A)⋯O(5) ^{iv}	0.87	1.97	2.715(7)	144
O(12)—H(12B)⋯O(6) ⁱⁱⁱ	0.87	1.98	2.800(7)	157
O(13)—H(13A)⋯O(2) ^v	0.87	1.88	2.735(7)	166
O(13)—H(13B)⋯O(16) ^{vi}	0.87	2.02	2.883(8)	172
O(14)—H(14A)⋯O(13)	0.87	2.42	2.879(12)	113
O(14)—H(14A)⋯O(15) ^v	0.87	2.21	2.958(14)	144
O(15)—H(15A)⋯O(14) ^v	0.87	2.17	2.958(14)	150
O(15)—H(15B)⋯O(1)	0.87	2.01	2.846(9)	161
O(16)—H(16A)⋯O(15)	0.87	1.97	2.748(8)	148
O(16)—H(16B)⋯O(10) ^{vi}	0.87	2.48	2.860(9)	107
C(6)—H(6A)⋯O(1)	0.99	2.42	2.806(9)	103
C(6)—H(6B)⋯O(4)	0.99	2.48	2.838(9)	101
C(10)—H(10B)⋯O(8)	0.99	2.46	2.822(9)	101

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

В структуре II каждый биядерный фрагмент $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$ связан с двумя кристаллографически эквивалентными атомами Ca за счет координации карбоксилатных атомов O(3), O(7) и ато-

мов O(9) мостиковых OH-групп. 1D-Полимерная цепь образуется за счет координации каждым из атомов Ca атомов O(4) и O(8) соседнего фрагмента $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$ (рис. 4). Кристалличе-

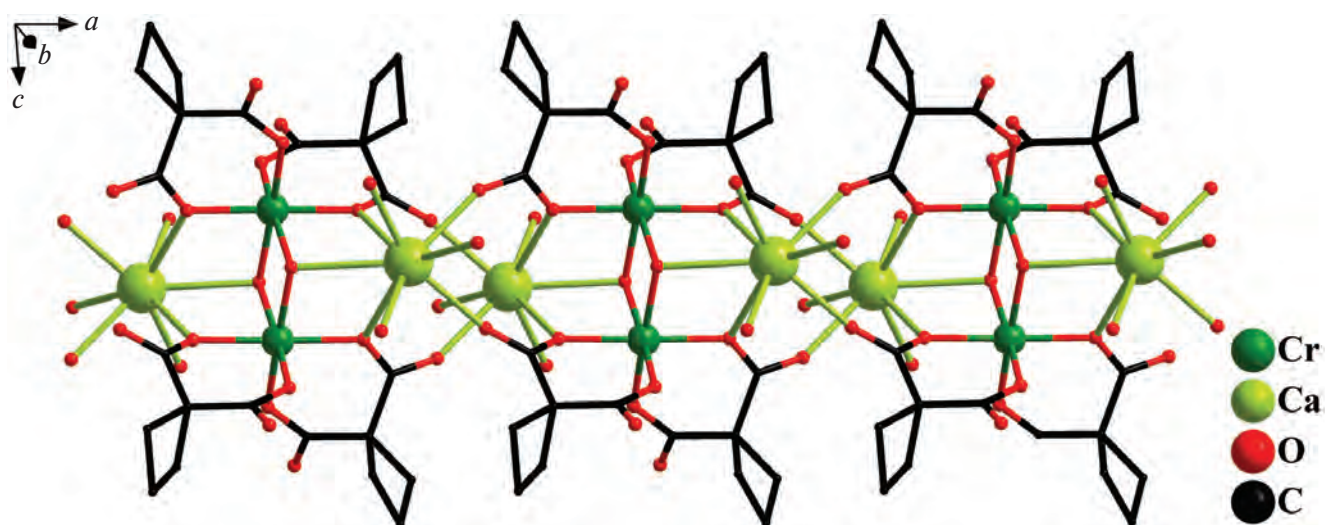


Рис. 4. Фрагмент полимерной цепи соединения II (атомы H не показаны).

ская структура II дополнительно стабилизирована за счет межмолекулярных водородных связей, которые образуются между атомами H координированных и сольватных молекул воды и атомами O(1), O(6) карбоксилатных групп и O(9) мостиковых OH-групп. Внутримолекулярные водородные связи в II формируются при участии координированных молекул воды O(12), O(13), мостиковых OH-групп и карбоксилатных атомов O(2), O(5), а также атомов H CH₂-групп циклобутановых фрагментов и карбоксилатных атомов O(1), O(4), O(8) (табл. 3).

В заключение отметим, что взаимодействие нитрата хрома(III) с бариевой или кальциевой солями циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты в соотношении 1 : 3 в водном растворе приводит к частичному гидролизу ионов Cr³⁺ и формированию смешанно-лигандных гидроксо-карбоксилатных координационных соединений. Выделенные в кристаллическом виде продукты реакций представляют собой координационные полимеры, которые образованы биядерными тетраанионными фрагментами [Cr₂(OH)₂(Cbdc)₄]⁴⁻, связанными за счет координации атомов Ba или Ca. При этом радиус иона щелочноземельного металла оказывает влияние на организацию полимерной структуры в кристалле: ионы Ba²⁺ ($r(M^{2+}) = 1.38 \text{ \AA}$ [56]) обеспечивают связывание хромсодержащих фрагментов в полимерные слои соединения I {[Ba₂Cr₂(OH)₂(Cbdc)₄(H₂O)₅] · 3H₂O}_n (I), а ионы Ca²⁺ ($r(M^{2+}) = 1.04 \text{ \AA}$ [56]) способствуют формированию полимерных цепей комплекса {[Ca₂Cr₂(OH)(Cbdc)₄(H₂O)₆] · 8H₂O}_n (II).

Благодаря наличию коротких “мостиков”, связывающих атомы металла, полученные соединения представляют интерес как объекты исследования спин-спиновых обменных взаимодействий между ионами Cr³⁺. Кроме того, соединения I и II могут быть использованы в качестве предшественников

сложных оксидов, а также как исходные соединения для конструирования новых магнитоактивных 3d-Cr^{III} и 4f-Cr^{III} комплексов на основе устойчивых биядерных анионных блоков [Cr₂(OH)₂(Cbdc)₄]⁴⁻.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

CHNS-анализ, ИК-спектроскопия и PCA выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10181-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prodius D., Turta C., Mereacre V. et al. // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 2175.
2. Zhang H., Dong W.-K., Zhang Y., Akogun S.F. // Polyhedron. 2017. V. 133. P. 279.
3. Goure E., Gerey B., Astudillo C.N. et al. // Inorg.Chem. 2021. V. 60. P. 7922.
4. Zhang S., Liu X., Yang Q. et al. // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 3312.
5. Zhou Q., Qian J., Zhang C. et al. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1119, P. 340.
6. Suku S., Ravindran R. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1252. 132083.
7. Ferrando-Soria J., Rood M.T.M., Julve M. et al. // CrystEngComm. V. 2012. V. 14. P. 761.
8. Bo Q.-B., Wang H.-Y., Wang D.-Q. // New J. Chem. 2013. V. 37. P. 380.
9. Phadungsak N., Kielar F., Dungkaew W. et al. // Acta Crystallogr. C. 2019. V. 75. P. 1372.
10. Ji W.-J., Liu G.-F., Wang B.-Q. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 4710.

11. Noh K., Ko N., Park H.J. et al. // CrystEngComm. 2014. V. 16. P. 8664.
12. Xing G., Zhang Y., Zhang S. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2015. V. 641. P. 1307.
13. Mon M., Bruno R., Tiburcio E. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 13601.
14. Song Y., Wang B., Liu Y. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2020. V. 121. P. 108202.
15. Saha D., Hazr D.K., Maity T., Koner S. // Inorg. Chem. 2016. V. 55, P. 5729.
16. Mon M., Ferrando-Soria J., Grancha T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 7864.
17. Chen H., Fan L., Hu T., Zhang X. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 3384.
18. Bulimestru I., Mentré O., Tancret N. et al. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 10724.
19. Zauzolkova N., Dobrokhotova Zh., Lermontov A. et al. // J. Solid State Chem. 2013. V. 197. P. 379.
20. Ryumin M.A., Dobrokhotova Zh.V., Emelina A.L. et al. // Polyhedron. 2015. V. 87. P. 28.
21. Calogero S., Stievano L., Diamandescu L. et al. // Polyhedron. 1997. V. 16. P. 3953.
22. de Muro I.G., Insausti M., Lezama L. et al. // Dalton Trans. 2000. P. 3360.
23. Djeghri A., Balegroune F., Guehria-Laidoudi A., Toupet L. // J. Chem. Crystallogr. 2005. V. 35. P. 603.
24. Guo M.-L., Guo C.-H. // Acta Crystallogr. C. 2006. V. 62. P. m7.
25. Djeghri A., Balegroune F., Laidoudi A.G., Toupet L. // Acta Crystallogr. C. 2006. V. 62. P. m126.
26. Guo M.-L., Cao H.-X. // Acta Crystallogr. C. 2006. V. 62. P. m431.
27. Fu X.-C., Li M.-T., Wang X.-Y. et al. // Acta Crystallogr. C. 2006. V. 62. P. m258.
28. Fu X.-C., Nie L., Zhang Q. et al. // Chin. J. Struct. Chem. 2006. V. 25. P. 1449.
29. Guo M.-L., Zhang H.-Y. // Acta Crystallogr. C. 2008. V. 64. P. m30.
30. Fu X.-C., Wang C.-G., Li M.-T., Wang X.-Y. // Chin. J. Inorg. Chem. 2007. V. 23. P. 1784.
31. 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).
32. Bazhina E.S., Kiskin M.A., Korlyukov A.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. P. 4116.
33. Masters V., Gahan L.R., Kennard C.H.L. // Acta Crystallogr. C. 1997. V. 53. P. 1576.
34. Bélombé M.M., Nenwa J., Mbiangué Y.-A. et al. // Dalton Trans. 2003. P. 2117.
35. Mbiangué Y.A., Ndinga M.L., Nduga J.P. et al. // Acta Crystallogr. E. 2020. V. 76. P. 1316.
36. Choubey C.M.N., Ndosiri B.N., Vezin H. et al. // Polyhedron. 2021. V. 193. P. 114885.
37. Novitchi G., Costes J.-P., Ciornea V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 2005. P. 929.
38. Visser H.G. // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. P. m3272.
39. Novitchi G., Ciornea V., Shova S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. V. 2008. P. 1778.
40. Mukkamala S.B., Clérac R., Anson C.E., Powell A.K. // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 530.
41. Цабель М., Позняк А.Л., Павловский В.И. // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 4. С. 747 (Zabel M., Poznyak A.L., Pawlowski V.I. // J. Struct. Chem. 2007. V. 48. P. 698).
42. Ciornea V., Mingalieva L., Costes J.-P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2008. V. 361. P. 1947.
43. Цабель М., Павловский В.И., Позняк А.Л. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 3. С. 602 (Zabel M., Pawlowski V.I., Poznyak A.L. // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. P. 582).
44. Warzajtis B., Rychlewska U., Radanović D.D. et al. // Polyhedron. 2014. V. 67. P. 270.
45. 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).
46. Бажина Е.С., Шмелев М.А., Кискин М.А., Еременко И.Л. // Журн. структур. химии. 2023. Т. 64. № 4. P. 108431 (Bazhina E.S., Shmelev M.A., Kiskin M.A., Eremenko I.L. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. P. 550).
47. Бажина Е.С., Шмелев М.А., Корлюков А.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2024. Т. 73. № 4. P. 890.
48. Гоголева Н.В., Блинов Д.О., Новикова У.В. и др. // Журн. структур. химии. 2023. Т. 64. № 6. P. 112188 (Gogoleva N.V., Blinou D.O., Novikova U.V. et al. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. P. 1059).
49. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS, Inc., 1997.
50. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 2004.
51. Spek A.L. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
52. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
53. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
54. Llunell M., Casanova D., Cirera J. et al., Alvarez S. SHAPE, version 2.1. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. Barcelona (Spain), 2013.
55. Alvarez S., Alemany P., Casanova D. et al. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1693.
56. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. С. 22.

Coordination Polymers Ca(II)–Cr(III) and Ba(II)–Cr(III) with Cyclobutane-1,1-dicarboxylic Acid Anions

E. S. Bazhina^{a, *}, M. A. Shmelev^a, M. A. Kiskin^a, and I. L. Eremenko^a

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

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

The reactions of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ with barium and calcium salts of cyclobutane-1,1-dicarboxylic acid (H_2Cbdc) in a ratio of 1 : 3 in an aqueous solution are studied. The reaction products isolated in the crystalline state are shown to be compounds formed by the binuclear tetraanionic units $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4]^{4-}$, and the nature of the alkaline-earth metal ion introduced into the synthesis affects the dimensionality of the formed polymeric structure. The 2D polymeric compound $[\text{Ba}_2\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ (I) is formed in the reaction with $\text{Ba}(\text{Cbdc})$, and the replacement of Ba^{2+} by Ca^{2+} results in the formation of the 1D coordination polymer $\{[\text{Ca}_2\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{Cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II). The crystal structures of compounds I and II are determined by single-crystal XRD (CIF files CCDC nos. 2344872 (I) and 2344873 (II), respectively).

Keywords: chromium(III) complexes, cyclobutane-1,1-dicarboxylic acid, barium, calcium, crystal structure