

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.763

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОНАГИДРАТА *цис*(N)-*бис*(ИМИНОДИАЦЕТАТО)ХРОМАТА(III)  
КАЛЬЦИЯ  $\text{Ca}[\text{Cr}(\text{Ida})_2]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ © 2009 М. Цабель<sup>1</sup>, В.И. Павловский<sup>2\*</sup>, А.Л. Позняк<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии университета Регенсбурга, Германия<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск

Статья поступила 20 июня 2008 г.

В кристаллах  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Cr}(\text{Ida})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (триклинная сингония,  $a = 10,1056(10)$ ,  $b = 13,0077(11)$ ,  $c = 13,1185(13)$  Å,  $\alpha = 70,186(11)^\circ$ ,  $\beta = 81,248(11)^\circ$ ,  $\gamma = 78,996(11)^\circ$ ,  $Z = 2$ , пространственная группа  $P\bar{1}$ ) присутствуют циклические centrosимметричные тетрамеры, в которых ионы кальция связаны с атомами кислорода карбоксильных групп двух октаэдрических комплексных ионов *цис*(N)- $[\text{Cr}(\text{Ida})_2]^-$  (Ida — анион иминодиуксусной кислоты). Атомы О пяти молекул воды дополняют окружение атома Ca до искаженной пентагональной бипирамиды. Изолированные ионы  $[\text{Cr}(\text{Ida})_2]^-$  подобного строения нейтрализуют положительный заряд тетрамеров.

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, ион *бис*(иминодиацетато)хромата(III), соль кальция.

Анионные комплексы хрома(III), такие как гексацианид [1] или многочисленные оксалатные комплексы (см. [2] и ссылки в ней), ранее были взяты, чтобы получить гетерометаллические соединения со щелочно-земельными и переходными ионами. По-видимому, аминокарбоксилатные комплексы Cr(III) еще не использовались в такой роли. В настоящей статье сообщается о строении кристаллов  $\text{Ca}[\text{Cr}(\text{Ida})_2]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (I), где Ida — ион иминодиацетата  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2$ . Структурные параметры комплексов *цис*(N)- $[\text{Cr}(\text{Ida})_2]^-$  и *транс*(N)- $[\text{Cr}(\text{R-Ida})_2]^-$  в соединениях со щелочными металлами были изучены в работах [3—7] (R-Ida — N-производные иминодиацетат-иона). Поэтому основной целью данного исследования было выяснение роли иона  $[\text{Cr}(\text{Ida})_2]^-$  в формировании координационного полимера структуры I.

**Экспериментальная часть.** Водный раствор комплексных ионов  $[\text{Cr}(\text{Ida})_2]^-$ , полученных согласно стандартной методике [8], пропускали через колонку с анионом Sphadex DEAE-25 в СГ-форме, и затем комплексы вымывали раствором 0,05 моль/л  $\text{CaCl}_2$ .

Медленное испарение элюата привело к осаждению розовых кристаллов I, состав которых определен по результатам рентгеноструктурного анализа.

Параметры элементарной ячейки и трехмерный набор интенсивностей отражений получены для монокристалла I размером 0,30×0,10×0,04 мм на дифрактометре STOE-IPDS (излучение  $\text{MoK}_\alpha$ , 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при температуре 297(1) К. Кристаллы I ( $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{CaCr}_2\text{N}_4\text{O}_{25}$ ,  $M = 824,54$ ) триклинны:  $a = 10,1056(10)$ ,  $b = 13,0077(11)$ ,  $c = 13,1185(13)$  Å,  $\alpha = 70,186(11)$ ,  $\beta = 81,248(11)$ ,  $\gamma = 78,996(11)^\circ$ ,  $V = 1585,4(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ввч}} = 1,727$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu_{\text{Mo}} = 0,952$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 848$ , пр. гр.  $P\bar{1}$ . Всего зарегистрировано 25009 рефлексов ( $\theta$  2,06—26,88°, интервал индексов  $-12 \leq h \leq 12$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-16 \leq l \leq 16$ ), из них 6336 независимых рефлексов ( $R_{\text{int}} = 0,0413$ ). Поправка на поглощение учитывалась численным методом по форме кристалла ( $T_{\text{min}} = 0,6502$ ,  $T_{\text{max}} = 0,9052$ ).

\* E-mail: val.pawlowski@mail.ru

Циклический тетрамер в структуре  $\text{Ca}[\text{Cr}(\text{Ida})_2]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Длины связей: Cr(1)—O(2) 1,954(2), Cr(1)—O(4) 1,966(2), Cr(1)—O(6) 1,968(2), Cr(1)—O(8) 1,958(2), Cr(1)—N(1) 2,072(3), Cr(1)—N(2) 2,094(3), Ca(1)—O в пределах 2,35—2,57 Å

Структура расшифрована прямым методом (SIR-97 [9]) и уточнена полноматричным анизотропным методом наименьших квадратов (SHELX-97 [10]). Атомы H молекул воды локализованы из разностных синтезов Фурье и уточнены изотропно. Положения остальных атомов H рассчитаны геометрически и уточнены в модели "наездника" [10]. Окончательные параметры уточнения:  $R_1 = 0,0432$ ,  $wR_2 = 0,1103$  для 4693 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1 = 0,0607$ ,  $wR_2 = 0,1170$  для всех отражений (469 уточняемых параметров),  $\text{GOOF} = 0,943$ . Максимальная и минимальная остаточная электронная плотность составляет 1,023 и  $-0,738 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$  соответственно.

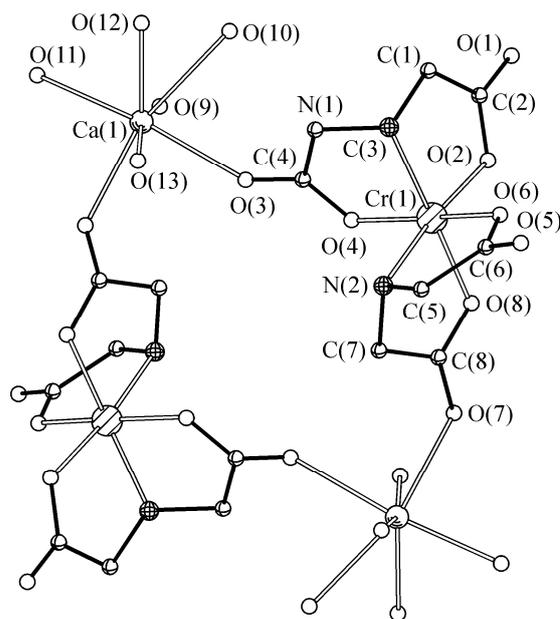
Кристаллохимическая информация для **I** депонирована в Кембриджском центре структурных данных (CCDC 689379).

Молекулярная графика выполнена с помощью программы PLATON [11].

**Результаты и их обсуждение.** В асимметричной части элементарной ячейки кристаллов **I** содержатся два построенных одинаковым образом, но кристаллографически неэквивалентных комплексных иона  $[\text{Cr}(\text{Ida})_2]^-$ , которые мы будем обозначать как A1 и A2 в зависимости от атомов Cr(1) или Cr(2) в их составе. Заряд комплексов A компенсируется катионами кальция; в кристаллах имеются также молекулы воды. Октаэдрическое окружение атомов Cr образуют атомы N и два атома O лигандов Ida, занимающие вершины одной грани, при этом атомы N находятся в *цис*-позициях друг к другу. Рисунок дает представление о строении комплекса A1. Длины связей Cr—N и Cr—O в координационном октаэдре комплексов A кристаллов **I** близки к таковым для изученного ранее соединения  $\text{NaCr}(\text{Ida})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  [3], в котором комплексный анион также принадлежит к *цис*(N)-типу.

Атом O(3) иона A1 связан с одним атомом Ca(1), атом O(7) того же комплекса — с другим атомом Ca(1). Таким способом формируется центросимметричный циклический тетрамер  $[\text{Ca}_2(\text{A1})_2]^{2+}$ , изображенный на рисунке. Анионы A2 не связаны с атомами Ca (наименьшее расстояние Ca—O 4,38 Å). В ближайшем окружении атома Ca кроме атомов O(3) и O(7) комплексов A1 находятся пять атомов O молекул воды, а именно O(9)—O(13); вместе они образуют искаженную пентагональную бипирамиду с атомами O(9) и O(13) на оси. Остальные четыре молекулы воды являются кристаллизационными. Водородные связи N—H...O и O—H...O объединяют тетрамеры друг с другом и с анионами A2.

Лиганды Ida образуют с атомом Cr два пятичленных металлоцикла, атомы C которых отклонены от плоскости NCrO. Степень деформации цикла можно охарактеризовать, например, абсолютной величиной торсионного угла O—Cr—C—N. В комплексе A2 циклы одного лиганда искажены примерно в одинаковой степени (торсионные углы 12,3 и  $-16,7^\circ$ ). Циклы, образуемые другим лигандом того же комплекса, сильно различаются, при этом один из них почти плоский (углы 2,3 и  $-25,3^\circ$ ). В комплексе A1 каждый из лигандов Ida образует подобную пару с одним почти плоским циклом. Из этих данных можно сделать вывод, что сильное искажение одного из циклов определяется не только связью атома O лиганда Ida с внешнесферным атомом металла, т.е. кальцием в данном случае.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De G.-F., Jian C., Tan X.-S. et al.* // *Inorg. Chem.* – 1997. – **36**, N 2. – P. 220 – 225.
2. *Цабель М., Позняк А.Л., Павловский В.И.* // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 4. – С. 722 – 727.
3. *Hong L., Yu D.-J., Yin K.-L.* // *Acta Crystallogr.* – 2003. – **59E**, N 8. – P. m671 – m673.
4. *Suh J.-S. et al.* // *Ibid.* – 1997. – **53C**, N 4. – P. 432 – 434.
5. *Mootz D., Wunderlich H.* // *Ibid.* – 1980. – **36B**, N 3. – P. 721 – 722.
6. *Mootz D., Wunderlich H.* // *Ibid.* – N 5. – P. 1189 – 1191.
7. *Mootz D., Wunderlich H.* // *Ibid.* – N 2. – P. 445 – 447.
8. *Uehara A., Kyuno E., Tsuchiya R.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1970. – **43**, N 5. – P. 1394 – 1397.
9. *Altomare A., Burla M.C., Carnalli M. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – **32**, N 1. – P. 115 – 119.
10. *Sheldrick G.M.* SHELX-97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. – University of Göttingen, Germany, 1997.
11. *Spek A.L.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 2003. – **36**, N 1. – P. 7 – 13.