

УДК 548.736

И.Ф. БУРШТЕЙН, А.Л. ПОЗНЯК

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ГЕПТАХЛОРОДИМЕРКУРАТА(II) БИС(ДИЭТИЛЕНТРИАМИН)КОБАЛЬТА(III) *mer*-[Co(Dien)₂]Hg₂Cl₇ И ГЕКСАХЛОРОДИМЕРКУРАТА(II)[ГЛИЦИЛГЛИЦИНАТО(1-)]ДИЭТИЛЕНТРИАМИНКОБАЛЬТА(III) [Co(Dien)HGlygly]Hg₂Cl₆

Выполнен рентгеноструктурный анализ кристаллов [Co(Dien)₂]Hg₂Cl₇ ($a = 14,452(2)$, $b = 9,831(1)$, $c = 15,967(2)$ Å, $\beta = 97,17(1)^\circ$, пр. гр. $P 2_1/c$, $Z = 4$) и [Co(Dien)HGlygly]Hg₂Cl₆ ($a = 7,693(1)$, $b = 14,439(2)$, $c = 19,961(2)$ Å, $\beta = 100,31(1)^\circ$, пр. гр. $P 2_1$, $Z = 2$), где Dien — диэтилентриамин, а HGlygly — анион глицилглицина [H₂NCH₂C(OH)=NCH₂CO₂]⁻. Анионная часть первых из них представлена изолированными центросимметричными ионами [Hg₄Cl₁₄]⁶⁻, а вторых — бесконечными цепочками [Hg₂Cl₆]_n²ⁿ⁻, составленными из двух чередующихся неэквивалентных тетраэдрических групп HgCl₄, объединенных своими вершинами. В комплексных катионах кобальта(III) крайние донорные атомы лигандов Dien и HGlygly находятся в *транс*-позициях координационного октаэдра.

Исследование строения хлоромеркурат-ионов составляет интересный раздел структурной неорганической химии ввиду их большого разнообразия даже при одинаковой простейшей формуле [1]. В настоящей статье мы рассматриваем структуры [Co(Dien)₂]Hg₂Cl₇ (I) и [Co(Dien)HGlygly]Hg₂Cl₆ (II), где Dien — диэтилентриамин, а Glygly — дианион глицилглицина [H₂NCH₂C(O)NCH₂CO₂]²⁻. Ранее были описаны структуры хлоромеркуратов двух комплексов хрома(III) состава [Cr(Dien)₂]Hg₂Cl₇ [2].

Кристаллы I осаждались после смешивания растворов [Co(Dien)₂]Cl₃ (препарат выделен из равновесной смеси геометрических изомеров) и HgCl₂ в 0,1 М HCl (мольное соотношение 1:2). Перекристаллизация их выполнена медленным охлаждением насыщенного горячего раствора в минимальном объеме 0,1 М HCl. Комплексные ионы [Co(Dien)Glygly]⁺ были получены взаимодействием глицилглицина с [Co(Dien)Cl₃] [3] в щелочной среде. Ионы [Co(Dien)HGlygly]²⁺ были выделены из реакционной смеси путем хроматографии на катионите Sephadex SP-25 в H⁺-форме (элюэнт 0,2 М HCl). Кристаллы II осаждены из элюата с помощью HgCl₂; перекристаллизация для рентгеноструктурного анализа, как в случае с I.

Кристаллы I и II моноклинные. I: $a = 14,452(2)$, $b = 9,831(1)$, $c = 15,967(2)$ Å, $\beta = 97,17(1)^\circ$, $V = 2250,8(5)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 2,699$ г/см³, $Z = 4$ (формульная единица C₈H₂₆Cl₇CoHg₂N₆), пр. гр. $P 2_1/c$. II: $a = 7,693(1)$, $b = 14,439(2)$, $c = 19,961(2)$ Å, $\beta = 100,31(1)^\circ$, $V = 1088,6(3)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 2,766$ г/см³, $Z = 2$ (формульная единица C₈H₂₀Cl₆CoHg₂N₅O₃), пр. гр. $P 2_1$.

Интенсивность отражений измеряли на автоматическом дифрактометре Siemens P4 (излучение MoK_α, графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ -сканирование,

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов ($\times 10^4$, для атомов С в I и N, O, С в II $\times 10^3$) и эквивалентные изотропные температурные параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структуре *mer*-[Co(Dien)₂]Hg₂Cl₇ (I) и [Co(Dien)HGlygly]Hg₂Cl₆ (II)

Атом	x	y	z	U_{eq}^*	Атом	x	y	z	U_{eq}^*
I					II				
Hg(1)	8851(1)	1288(1)	401(1)	41(1)	Hg(1)	-8167(1)	4100(1)	-2621(1)	55(1)
Hg(2)	5849(1)	3534(1)	36(1)	49(1)	Hg(2)	-3694(1)	5110(1)	-3265(1)	55(1)
Co	2479(1)	2598(2)	-2782(1)	23(1)	Co	-2888(2)	3392(2)	1973(2)	24(1)
Cl(1)	9687(3)	1337(5)	-822(3)	53(1)	Cl(1)	-5766(5)	5342(3)	-1333(4)	35(1)
Cl(2)	9417(3)	1695(5)	1896(2)	43(1)	Cl(2)	-7633(6)	2795(3)	-1209(5)	47(1)
Cl(3)	7665(3)	-641(4)	331(2)	37(1)	Cl(3)	-9094(8)	4802(4)	-4743(5)	70(2)
Cl(4)	7788(3)	3334(5)	92(3)	63(1)	Cl(4)	-4695(7)	3555(4)	-3814(5)	60(2)
Cl(5)	6314(3)	6128(4)	125(2)	39(1)	Cl(5)	-3965(6)	6511(3)	-4484(5)	49(1)
Cl(6)	5707(3)	2960(5)	1449(2)	52(1)	Cl(6)	-912(6)	4889(3)	-1468(5)	49(2)
Cl(7)	5570(3)	3069(5)	-1431(2)	47(1)	O(1)	-75(1)	407(1)	196(1)	26(3)
N(1A)	2576(8)	4466(12)	-2389(7)	29(3)	O(2)	37(1)	549(1)	203(1)	25(3)
N(2A)	3434(8)	3093(13)	-3500(7)	33(3)	N(1)	-213(2)	325(1)	395(1)	35(4)
N(3A)	1487(7)	2442(12)	-2026(7)	29(3)	N(2)	-176(2)	217(1)	184(1)	25(3)
N(1B)	2412(8)	695(11)	-3178(7)	30(3)	N(3)	-327(2)	340(1)	-3(1)	31(3)
N(2B)	1484(8)	2896(13)	-3736(7)	32(3)	N(4)	-389(2)	454(1)	213(1)	25(3)
N(3B)	3421(8)	1946(13)	-1880(7)	35(3)	N(5)	-529(2)	293(1)	200(1)	33(4)
C(1A)	291(1)	533(2)	-307(1)	38(4)	O(3)	-637(1)	542(1)	219(1)	32(3)
C(2A)	372(1)	453(2)	-333(1)	49(4)	C(1)	-127(3)	231(1)	424(2)	38(5)
C(3A)	169(1)	491(2)	-211(1)	39(4)	C(2)	-39(2)	207(1)	307(2)	34(4)
C(4A)	141(1)	376(2)	-157(1)	41(4)	C(3)	-116(2)	216(1)	52(2)	44(5)
C(1B)	145(1)	45(2)	-356(1)	40(4)	C(4)	-269(3)	251(1)	-58(2)	41(5)
C(2B)	120(1)	1596(2)	-419(1)	36(4)	C(5)	-263(3)	536(1)	203(2)	28(6)
C(3B)	280(1)	-21(2)	-248(1)	40(4)	C(6)	-86(2)	496(2)	200(1)	29(5)
C(4B)	365(1)	50(2)	-206(1)	44(4)	C(7)	-647(2)	372(1)	222(2)	37(5)
					C(8)	-555(2)	463(1)	220(2)	24(5)

* U_{eq} определены как одна треть следа ортогонализованного тензора U_{ij} .

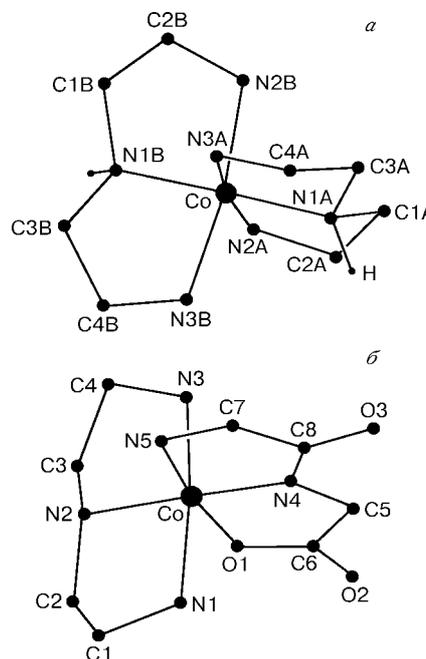
$\theta_{\text{макс}} = 22,5^\circ$). Структуры расшифрованы методом тяжелого атома и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении с фиксированными атомами Н по 2936 (I) и 2453 (II) независимым отражениям с $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0,0502$, $wR_2 = 0,1252$ (I) и $R_1 = 0,0368$, $wR_2 = 0,0801$ (II). Все расчеты выполнены по программам комплексов XF [4] и SHELXTL [5, 6]. Координаты атомов и их эквивалентные тепловые параметры приведены в табл. 1.

Комплексные катионы $[\text{Co}(\text{Dien})_2]^{3+}$, присутствующие в кристаллах I, принадлежат к меридиональному (*mer*) типу, поскольку крайние атомы N одного лиганда Dien находятся в *транс*-позициях. Такие геометрические изомеры являются диссимметричными благодаря различной взаимной ориентации связей N—N при среднем атоме азота двух лигандов [7]. На рис. 1, а изображен стереомер, обозначаемый как NH- δ ; в центросимметричной элементарной ячейке кристаллов I

Рис. 1. Строение комплексных катионов *mer*- $[Co(Dien)_2]^{3+}$ (а) и $[Co(Dien)HGlygly]^{2+}$ (б)

присутствуют также зеркальные стереомеры NH-λ. Длины связей и валентные углы катионов *mer*- $[Co(Dien)_2]^{3+}$ в составе I (табл. 2) аналогичны определенным ранее для кристаллов бромида [8] и перхлората [9] этого катиона.

В кристаллах I присутствуют два неэквивалентных атома ртути и семь атомов хлора. Атомы хлора Cl(1)—Cl(4) окружают атом Hg(1) по вершинам искаженного тетраэдра на расстояниях, характерных для изолированных ионов $[HgCl_4]^{2-}$ [10]. Атом Hg(2) вместе с атомами Cl(5), Cl(6) и Cl(7) составляет почти плоскую группу $HgCl_3^-$, в которой атом Hg выступает на $0,13 \text{ \AA}$ от плоскости трех атомов Cl. Расстояния Hg(2)—Cl(6) и Hg(2)—Cl(7) меньше других длин связей Hg—Cl в кристалле, а угол Cl(6)—Hg(2)—Cl(7) близок к линейному. Группы $[HgCl_4]^{2-}$ и $[HgCl_3]^-$ объединяются в анионы $[Hg_2Cl_7]^{3-}$ посредством относительно слабого взаимодействия Hg(2)—Cl(4). В двух таких



Т а б л и ц а 2

Основные длины связей d (Å) и валентные углы ω (град) в структуре *mer*- $[Co(Dien)_2]Hg_2Cl_7$

Связь	d	Связь*	d
Hg(1)—Cl(1)	2,421(4)	Hg(2)—Cl(5)'	3,112(4)
Hg(1)—Cl(2)	2,458(4)	Co—N(1A)	1,94(1)
Hg(1)—Cl(3)	2,550(4)	Co—N(2A)	1,96(1)
Hg(1)—Cl(4)	2,542(4)	Co—N(3A)	1,99(1)
Hg(2)—Cl(4)	2,798(4)	Co—N(1B)	1,97(1)
Hg(2)—Cl(5)	2,636(4)	Co—N(2B)	1,98(1)
Hg(2)—Cl(6)	2,359(4)	Co—N(3B)	1,96(1)
Hg(2)—Cl(7)	2,371(4)		
Угол	ω	Угол	ω
Cl(1)Hg(1)Cl(2)	129,9(1)	Cl(6)Hg(2)Cl(7)	150,9(2)
Cl(1)Hg(1)Cl(3)	112,4(1)	Cl(6)Hg(2)Cl(4)	99,1(2)
Cl(1)Hg(1)Cl(4)	100,3(2)	Cl(6)Hg(2)Cl(5)	103,4(2)
Cl(2)Hg(1)Cl(3)	107,7(1)	Cl(7)Hg(2)Cl(4)	93,7(2)
Cl(2)Hg(1)Cl(4)	100,3(2)	Cl(7)Hg(2)Cl(5)	104,5(2)
Cl(3)Hg(1)Cl(4)	101,1(2)	Cl(4)Hg(2)Cl(5)	79,6(2)
Hg(1)Cl(4)Hg(2)	129,8(2)		

* Операция симметрии для атома Cl(5)': $1-x, 1-y, -z$.

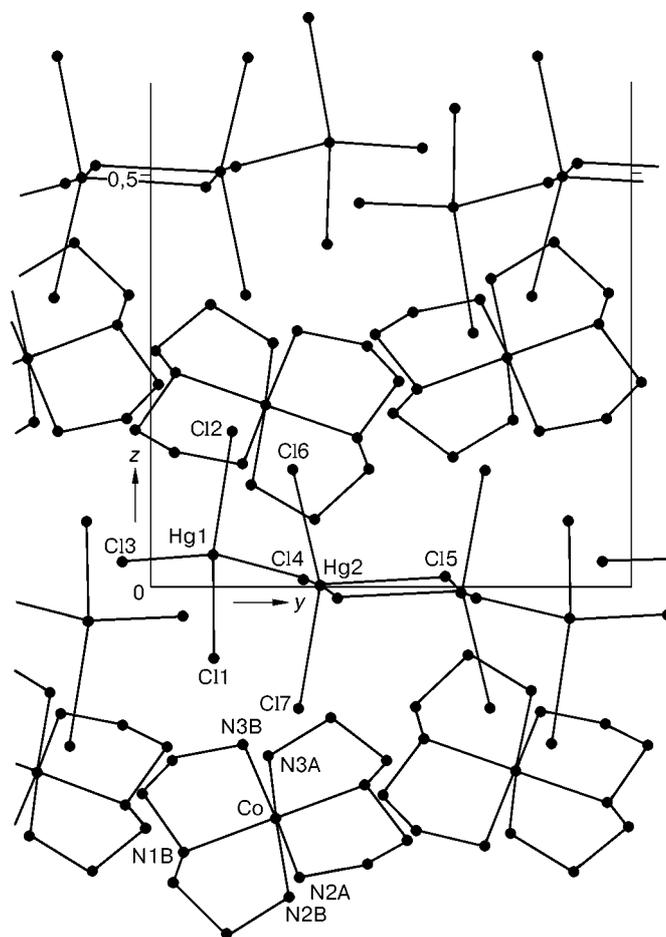


Рис. 2. Проекция структуры I вдоль оси *a*

ионах, расположенных вокруг центра симметрии $(1/2, 1/2, 0)$, атомы ртути оказываются на расстоянии $3,78 \text{ \AA}$ друг от друга и атом Cl(5) одного иона отстоит на $3,112 \text{ \AA}$ от атома Hg(2) другого иона. Это позволяет утверждать, что два соседних иона $[\text{Hg}_2\text{Cl}_7]^{3-}$ слабо связаны в центросимметричный ион $[\text{Hg}_4\text{Cl}_{14}]^{6-}$ (рис. 2). Говорить о подобном взаимодействии ионов $[\text{Hg}_4\text{Cl}_{14}]^{6-}$ со стороны атомов Hg(1), которое объединяло бы их в бесконечные цепочки, уже не имеет смысла, поскольку ближайший сосед атома Hg(1) из другого иона $[\text{Hg}_4\text{Cl}_{14}]^{6-}$, а именно атом Cl(1) находится на слишком большом расстоянии ($3,350 \text{ \AA}$).

В работе [2] сообщалось о кристаллических структурах двух соединений хрома(III) $[\text{Cr}(\text{Dien})_2]\text{Hg}_2\text{Cl}_7$, стехиометрически подобных соединению I, но содержащих комплексные катионы иной конфигурации. В одном из них анионная часть представлена изолированными ионами $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ и бесконечными цепочками $[\text{HgCl}_3]_n^-$, а в другом наряду с изолированными ионами $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ и центросимметричными димерами $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ присутствуют также анионные группы $[\text{Hg}_4\text{Cl}_{14}]^{6-}$, структурно подобные обнаруженным нами в I. Однако, если судить по расположению слабых связей Hg—Cl, эти группы в кристаллах с хромом(III) следует рассматривать как центросимметричные анионы $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, слабо связанные с двумя тетраэдрическими ионами $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ [2]. Определены кристалличес-

Т а б л и ц а 3
Возможные водородные связи в структурах $[CoDien_2]Hg_2Cl_7$ (I)
и $[Co(Dien)HGlygly]Hg_2Cl_6$ (II)

Атомы А...В	$d(A...B)$, Å	Операция симметрии для атома В	Атомы А...В	$d(A...B)$, Å	Операция симметрии для атома В
I			II		
N(2A)...Cl(3)	3,385(12)	$1-x, 1/2+y, -1/2-z$	O(3)...O(2)	2,488(15)	$x-1, y, z$
N(2A)...Cl(5)	3,291(12)	$1-x, y-1/2, -1/2-z$	N(1)...Cl(3)	3,329(13)	$x+1, y, z+1$
N(2A)...Cl(6)	3,455(11)	$x, 1/2-y, z-1/2$	N(1)...Cl(4)	3,263(14)	$x, y, z+1$
N(2B)...Cl(3)	3,294(12)	$1-x, y-1/2, -1/2-z$	N(2)...Cl(1)	3,246(13)	$-1-x, y-1/2, -z$
N(2B)...Cl(2)	3,295(12)	$x-1, 1/2-y, z-1/2$	N(3)...Cl(2)	3,446(13)	x, y, z
N(3A)...Cl(2)	3,368(11)	$x-1, 1/2-y, z-1/2$	N(3)...Cl(6)	3,304(15)	x, y, z
N(3A)...Cl(3)	3,337(11)	$1-x, -y, -z$	N(5)...Cl(2)	3,380(13)	x, y, z
N(3B)...Cl(3)	3,346(12)	$1-x, -y, -z$	N(5)...Cl(5)	3,345(15)	$-1-x, y-1/2, -z$
N(3B)...Cl(5)	3,364(12)	$1-x, 1-y, -z$			
N(3B)...Cl(7)	3,290(12)	x, y, z			

кие структуры ряда других хлормеркуратов(II), анионная часть которых также соответствует простейшей формуле Hg_2Cl_7 [1]; у всех у них строение различно.

Атомы Hg в кристаллах I расположены вблизи плоскостей $z=0$ и $z=1/2$; между ними находятся слои комплексных катионов (см. рис. 2). В кристалле действует несколько водородных связей типа N—H...Cl (табл. 3).

В кристаллах II присутствуют два неэквивалентных атома ртути и шесть атомов хлора. Ближайшее окружение каждого из атомов Hg состоит из четырех атомов Cl, расположенных по вершинам искаженного тетраэдра. Соседние тетраэдры имеют общие вершины и таким образом возникают бесконечные цепочки $[Hg_2Cl_6]_n^{2n-}$, вытянутые вдоль оси a . Атомы Cl(1) и Cl(6) являются мостиковыми в цепочках (рис. 3). Связи Hg—Cl с участием концевых атомов Cl наиболее короткие

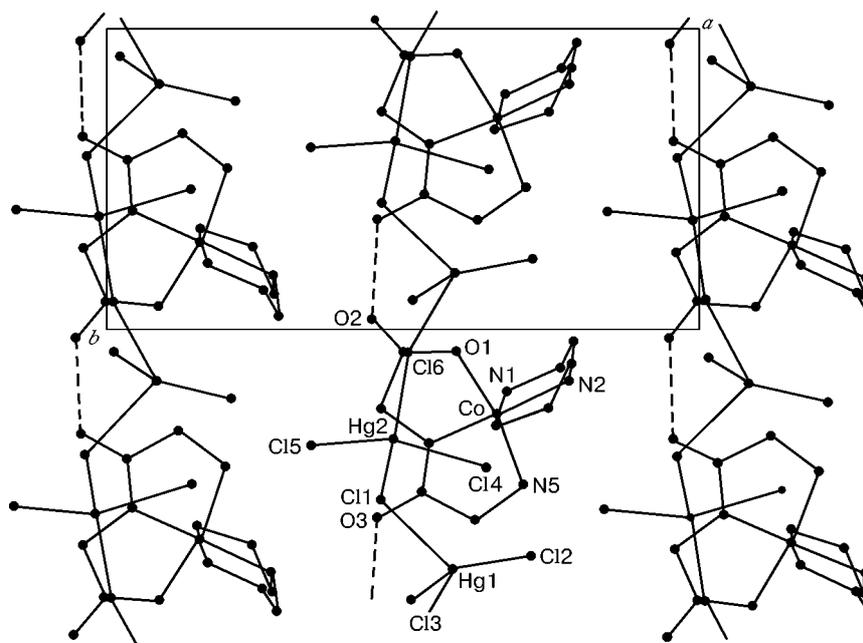


Рис. 3. Проекция структуры II вдоль оси c

Т а б л и ц а 4

Основные длины связей d (Å) и валентные углы ω (град) в структуре
[Co(Dien)HGlygly]Hg₂Cl₆

Связь	d	Связь	d
Hg(1)—Cl(1)	2,725(4)	O(1)—C(6)	1,29(2)
Hg(1)—Cl(2)	2,344(5)	O(2)—C(6)	1,21(2)
Hg(1)—Cl(3)	2,337(5)	O(3)—C(8)	1,30(2)
Hg(1)—Cl(6)'	2,819(4)	N(1)—C(1)	1,51(2)
Hg(2)—Cl(1)	2,731(4)	N(2)—C(2)	1,47(2)
Hg(2)—Cl(4)	2,404(5)	N(2)—C(3)	1,47(2)
Hg(2)—Cl(5)	2,349(5)	N(3)—C(4)	1,49(2)
Hg(2)—Cl(6)	2,552(5)	N(4)—C(5)	1,54(3)
Co—O(1)	1,912(11)	N(4)—C(8)	1,30(2)
Co—N(1)	1,959(13)	N(5)—C(7)	1,50(2)
Co—N(2)	1,976(12)	C(1)—C(2)	1,49(2)
Co—N(3)	1,959(12)	C(3)—C(4)	1,54(2)
Co—N(4)	1,85(2)	C(5)—C(6)	1,49(3)
Co—N(5)	1,965(12)	C(7)—C(8)	1,49(2)
Угол	ω	Угол	ω
Cl(1)Hg(1)Cl(2)	102,4(2)	Cl(1)Hg(2)Cl(5)	104,5(2)
Cl(1)Hg(1)Cl(3)	102,2(2)	Cl(1)Hg(2)Cl(6)	92,48(13)
Cl(1)Hg(1)Cl(6)'	92,06(13)	Cl(4)Hg(2)Cl(5)	133,7(2)
Cl(2)Hg(1)Cl(3)	152,1(2)	Cl(4)Hg(2)Cl(6)	103,7(2)
Cl(2)Hg(1)Cl(6)'	98,3(2)	Cl(5)Hg(2)Cl(6)	117,1(2)
Cl(3)Hg(1)Cl(6)'	93,7(2)	O(1)CoN(4)	85,2(6)
Hg(1)Cl(1)Hg(2)	91,10(12)	N(1)CoN(2)	85,3(5)
Hg(2)Cl(6)Hg(1)'	111,1(2)	N(2)CoN(3)	85,6(5)
Cl(1)Hg(2)Cl(4)	94,10(14)	N(4)CoN(5)	84,1(6)

Примечание. Операция симметрии для атома Cl(6)': $x-1$,
 y , z и для атома Hg(1)': $x+1$, y , z .

и углы Cl—Hg—Cl с их участием сильнее отличаются от значений в правильном тетраэдре (табл. 4).

По соображениям электронейтральности комплексы кобальта(III) в II являются двухзарядными катионами [Co(Dien)HGlygly]²⁺ и поэтому они содержат моноанион глицилглицина HGlygly. В катионах [Co(Dien)HGlygly]²⁺, полученных протонированием соответствующих однозарядных катионов, трехдентатный лиганд HGlygly занимает меридиональное положение, как и в других известных комплексах с глицилглицином [11—14]. Это заставляет трехдентатный лиганд Dien координироваться таким же образом. Комплекс [Co(Dien)HGlygly]²⁺ диссимметричен благодаря ориентации связи N—H со вторичным (средним) атомом азота лиганда Dien по ту или иную сторону плоскости, занимаемой несимметричным лигандом HGlygly. Абсолютная конфигурация комплекса [Co(Dien)HGlygly]²⁺ на рис. 1, б показана произвольным образом, поскольку в рентгеноструктурном эксперименте она не определялась. "Подвижный" протон лиганда HGlygly, по-видимому, локализован вблизи атома O(3) пептидной группы, как и в случае ранее изученного комплекса [Co(HGlygly)₂]⁺ [11]. На это указывает удлинение связи

C(8)—O(3) (см. табл. 4) по сравнению с аналогичной связью в комплексах с полностью депротонированным глицилглицином (1,25—1,27 Å) [11—14]. В остальных геометрические параметры лиганда HGlygly, а также лиганда Dien и координационного октаэдра атома Co в комплексе $[Co(Dien)HGlygly]^{2+}$ аналогичны таковым для других комплексов глицилглицина и комплексов $[Co(Dien)_2]^{3+}$ [8, 9, 11—14].

Посредством довольно сильной водородной связи O(3)—H...O(2) комплексные катионы объединяются в бесконечные цепочки вдоль оси *a*, т.е. параллельно анионным цепочкам. В кристаллах II действует также ряд водородных связей типа N—H...Cl, объединяющих анионные и катионные цепочки в трехмерный каркас (см. рис. 3, табл. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. House D.A., Robinson W.T., McKee V. // *Coord. Chem. Rev.* — 1994. — **135**, N 1—2. — P. 533 — 585.
2. House D.A., McKee V., Robinson W.T. // *Inorg. Chim. Acta.* — 1989. — **157**, N 1. — P. 15 — 27.
3. Caldwell S.H., House D.A. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* — 1969. — **31**, N 3. — P. 811 — 819.
4. XP, Interactive Molecular Graphics Program, Version 5.03. Siemens Analytical X-ray Instrumentation Inc. — Madison, Wisconsin, USA, 1994.
5. Sheldrick G.M. Program for the Refinement of Crystal Structures. — University of Göttingen, Germany, 1993.
6. Sheldrick G.M. SHELXTL, Version 5.0. Reference Manual. Siemens Analytical X-ray Instrumentation Inc. — Madison, Wisconsin, USA, 1994.
7. Searle G.H., Keene F.R. // *Inorg. Chem.* — 1972. — **11**, N 5. — P. 1006 — 1011.
8. Okiyama K., Sato S., Saito Y. // *Acta Crystallogr. Sect. B.* — 1979. — **B35**, N 10. — P. 2389 — 2392.
9. Мазус М.Д., Неверов В.А., Малиновский Т.И. // *Координац. химия.* — 1990. — **16**, № 1. — С. 117 — 120.
10. Constable E.C. // *Coord. Chem. Rev.* — 1985. — **62**. — P. 37 — 83.
11. Barnet M.T., Freeman H.C., Buckingham D.A. et al. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1970. — N 6. — P. 367 — 368.
12. Solujic L., Herak R.M., Prelesnik B.V., Celap M.B. // *Inorg. Chem.* — 1985. — **24**, N 1. — P. 32 — 37.
13. Prelesnik B.V., Herak R.M. // *Croat. Chim. Acta.* — 1984. — **57**, N 4. — P. 577 — 585.
14. Newman P.D., Williams P.A., Stephens F.S., Vagg R.S. // *Inorg. Chim. Acta.* — 1991. — **183**, N 2. — P. 145 — 155.

Отделение аналитического рентгеновского
оборудования концерна Сименс
Мэдисон, Висконсин, США

Институт молекулярной и атомной физики
АН Республики Беларусь
пр. Ф. Скорины, 70
Минск 220072
Беларусь
E-mail: lphm@imaph.bas-net.by

Статья поступила
5 января 1998 г.