

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.562

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
[ЭТИЛЕНДИАМИН-*N,N'*-ДИ(3-ПРОПИОНАТО)МЕДИ(II)]-ТРИС[ДИХЛОРОРТУТИ(II)]
[Cu(Eddp)·(HgCl₂)₃]_n

© 2007 М. Цабель^{1*}, А.Л. Позняк², В.И. Павловский²¹Институт неорганической химии университета Регенсбурга, Германия²Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, Минск

Статья поступила 6 июля 2006 г.

С доработки — 10 января 2007 г.

Кристаллы [Cu(Eddp)·(HgCl₂)₃]_n (моноклинная сингония, $a = 9,7547(7)$, $b = 18,3716(12)$, $c = 11,7811(9)$ Å, $\beta = 94,828(9)^\circ$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/n$) состоят из бесконечных слоев, в которых димерные комплексы [Cu₂(Eddp)₂] взаимодействуют с квази-молекулами HgCl₂ (Hg—Cl 2,29—2,36 Å). В димерах атомы меди окружены по квадрату двумя атомами N и двумя атомами O иона этилендиамин-*N,N'*-ди(3-пропионата) и атомом O соседнего иона Eddp в апикальной позиции; вторую апикальную позицию занимает атом Cl одной из молекул HgCl₂. Слабые взаимодействия Hg—Cl (2,98—3,07 Å) объединяют молекулы HgCl₂ в центросимметричные, почти плоские гексамеры Hg₆Cl₁₂ и далее (Hg—Cl 3,168(3), 3,250(2) Å) — в бесконечные цепочки гексамеров. Наконец, димерные комплексы меди своими атомами кислорода связаны с шестью атомами Hg четырех соседних гексамеров (Hg—O 2,322(8), 2,609(6), 2,730(5) Å).

Ключевые слова: кристаллическая структура, этилендиамин-*N,N'*-дипропионато-медь(II), аддукт дихлорортути(II).

Структуру хлоромеркуратных анионов исследовали главным образом на их соединениях со щелочными и ониевыми катионами, а также с кинетически инертными комплексами кобальта(III) и хрома(III) [1, 2]. Недавно были расшифрованы также кристаллические структуры ряда аддуктов хлорида ртути(II) с комплексами меди(II), как электрически нейтральными [3—5], так и катионными [6—8]. В настоящем сообщении мы описываем структуру аддукта [Cu(Eddp)·(HgCl₂)₃] (I), где Eddp — анион *N,N'*-этилендиаминди-(3-пропионовой) кислоты.

Экспериментальная часть. Для приготовления кристаллов I использовали комплекс Cu(Eddp)·4,5H₂O (II), синтез которого описан в [9]. Первоначально предполагалось, что в составе II имеются 4 молекулы воды, но рентгеноструктурный анализ [10] позволил уточнить гидратный состав. Раствор II и HgCl₂ в отношении 1:1—1:2 оставляли медленно испаряться при комнатной температуре. Сначала выпадали кристаллы I, состав которых определен по результатам рентгеноструктурного анализа, а затем более растворимые кристаллы, по-видимому, исходного комплекса II.

Параметры элементарной ячейки и трехмерный набор интенсивностей отражений получены для монокристалла I размером 0,24×0,22×0,22 мм на дифрактометре STOE-IPDS (излучение MoK_α, графитовый монохроматор) при температуре 297(1) К. Кристаллы C₈H₁₄Cl₆CuHg₃N₂O₄ ($M = 1080,22$) моноклинные: $a = 9,7547(7)$, $b = 18,3716(12)$, $c = 11,7811(9)$ Å, $\beta = 94,828(9)^\circ$, $V = 2103,8(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 3,411$ г/см³, $\mu_{\text{Mo}} = 23,599$ мм⁻¹, $F(000) = 1916$, пространственная группа $P2_1/n$. Всего зарегистрировано 23515 рефлексов (θ 2,06—26,87°, интервал индексов $-12 \leq h \leq 12$, $-23 \leq k \leq 23$, $-14 \leq l \leq 14$), из них 4504 независимых рефлекса ($R_{\text{int}} = 0,0660$). По-

* E-mail: manfred.zabel@chemie.uni-regensburg.de

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов ($\times 10^4$) и тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Атом	x	y	z	U_{eq}^*	Атом	x	y	z	U_{eq}^*
Hg(1)	3986(1)	-92(1)	7027(1)	56(1)	O(3)	-197(6)	-381(3)	8808(4)	38(2)
Hg(2)	228(1)	-661(1)	6589(1)	44(1)	O(4)	-1539(7)	585(3)	8818(5)	45(2)
Hg(3)	-2498(1)	867(1)	6730(1)	43(1)	N(1)	1536(8)	-2163(4)	10169(6)	44(2)
Cu(1)	686(1)	-1261(1)	9468(1)	37(1)	N(2)	-1055(8)	-1620(5)	10027(8)	63(3)
Cl(1)	2986(3)	-1011(1)	5825(2)	50(1)	C(1)	3507(9)	-1263(6)	8817(7)	47(3)
Cl(2)	4613(3)	1091(2)	7526(3)	67(1)	C(2)	3772(10)	-1976(6)	9453(9)	56(3)
Cl(3)	-250(3)	-1859(1)	6946(2)	61(1)	C(3)	2587(10)	-2486(5)	9475(8)	52(3)
Cl(4)	607(3)	568(1)	6272(2)	50(1)	C(4)	382(12)	-2652(6)	10375(9)	61(3)
Cl(5)	-3067(2)	-362(1)	6415(2)	50(1)	C(5)	-731(11)	-2220(5)	10835(8)	52(3)
Cl(6)	-2029(3)	2099(1)	6838(2)	53(1)	C(6)	-1992(13)	-1112(7)	10328(14)	88(5)
O(1)	2296(6)	-994(3)	8664(5)	42(2)	C(7)	-2422(9)	-503(5)	9558(8)	49(3)
O(2)	4518(7)	-952(5)	8440(6)	70(3)	C(8)	-1303(9)	-76(5)	9029(7)	40(3)

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

правку на поглощение учитывали численным методом по форме кристалла ($T_{\text{min}} = 0,0270$, $T_{\text{max}} = 0,0699$).

Структура расшифрована прямым методом (SIR-97 [11]) и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении (SHELX-97 [12]). Атомы Н помещены в соответствии с геометрией и уточнены по модели "наездника" [12]. Окончательные параметры уточнения: $R_1 = 0,0341$, $wR_2 = 0,0787$ для 3476 отражений с $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0,0485$, $wR_2 = 0,0826$ для всех отражений (217 уточняемых параметров), $\text{GOOF} = 0,935$. Максимальная и минимальная остаточная электронная плотность составляют 2,716 и $-1,778 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ соответственно. Координаты и тепловые параметры атомов приведены в табл. 1, некоторые длины связей и валентные углы — в табл. 2.

Молекулярная графика выполнена с помощью программы PLATON [13].

Т а б л и ц а 2

Некоторые длины связей d , \AA и валентные углы ω , град. в структуре I

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
Cu(1)—Cl(3)	3,227(3)	Hg(1)—Cl(1)	2,361(2)	Hg(2)—Cl(3)	2,295(3)	Hg(3)—Cl(5)	2,347(2)
Cu(1)—O(1)	1,963(6)	Hg(1)—Cl(2)	2,320(3)	Hg(2)—Cl(4)	2,324(2)	Hg(3)—Cl(6)	2,311(2)
Cu(1)—O(3)	1,962(6)	Hg(1)—O(2)	2,322(8)	Hg(2)—Cl(5)	3,250(2)	Hg(3)—O(4)	2,609(6)
Cu(1)—N(1)	1,999(7)	Hg(1)—Cl(5) ^b	3,062(2)	Hg(2)—O(3)	2,730(5)	Hg(3)—Cl(2) ^c	3,072(3)
Cu(1)—N(2)	1,985(8)	Hg(2)—Cl(1)	2,978(3)	Hg(3)—Cl(4)	3,168(3)	Hg(3)—Cl(1) ^a	3,019(2)
Cu(1)—O(4) ^d	2,456(6)						

Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
Cl(3)Cu(1)O(1)	79,44(18)	O(1)Cu(1)O(3)	86,8(2)	O(3)Cu(1)N(2)	92,6(3)
Cl(3)Cu(1)O(3)	80,48(15)	O(1)Cu(1)N(1)	94,9(3)	O(3)Cu(1)O(4) ^d	90,9(2)
Cl(3)Cu(1)N(1)	100,0(2)	O(1)Cu(1)N(2)	169,9(3)	N(1)Cu(1)N(2)	85,7(3)
Cl(3)Cu(1)N(2)	90,5(3)	O(1)Cu(1)O(4) ^d	92,3(2)	N(1)Cu(1)O(4) ^d	88,8(2)
Cl(3)Cu(1)O(4) ^d	168,34(15)	O(3)Cu(1)N(1)	178,2(3)	N(2)Cu(1)O(4) ^d	97,8(3)

Примечание. Операции симметрии для эквивалентных атомов: ^a $-x, -y, 1-z$; ^b $x+1, y, z$; ^c $x-1, y, z$; ^d $-x, -y, 2-z$.

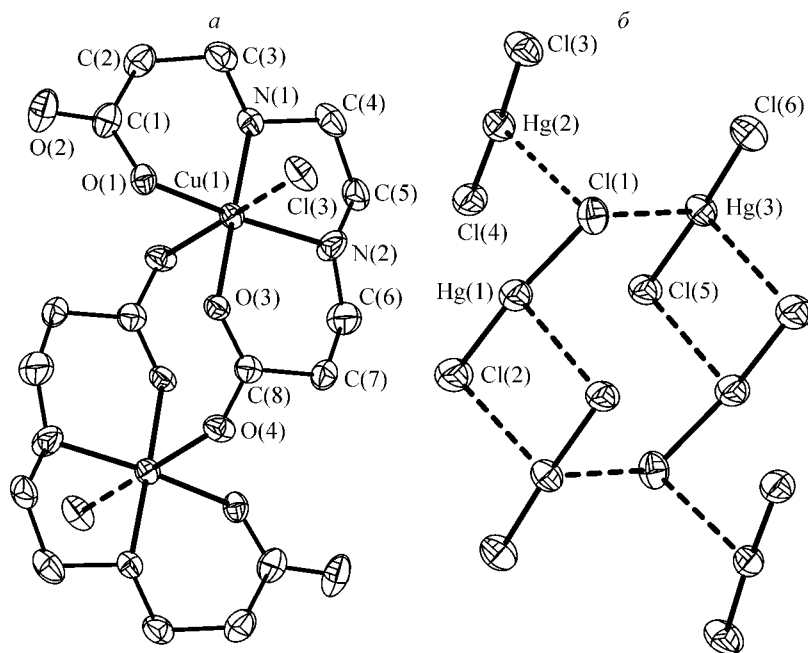


Рис. 1. Димерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Eddp})_2]$ в структуре **I**, эллипсоиды тепловых колебаний на уровне 30 % — *a*; гексамер $\text{Hg}_6\text{Cl}_{12}$ в структуре **I**, эллипсоиды тепловых колебаний на уровне 50 % — *b*

Результаты и их обсуждение. Если в первом приближении принимать во внимание наиболее короткие связи между атомами металла и их соседями ($\text{Hg}-\text{Cl}$, $\text{Cu}-\text{N}$, $\text{Cu}-\text{O}$), то строительными блоками кристалла **I** окажутся незаряженные комплексы $[\text{Cu}(\text{Eddp})]$ и квази-молекулы HgCl_2 . В комплексе $[\text{Cu}(\text{Eddp})]$ донорные атомы лиганда — два атома азота и атомы кислорода $\text{O}(1)$ и $\text{O}(3)$ — расположены вокруг центрального атома в вершинах почти правильного квадрата. На несколько большем расстоянии от атома Cu находится атом $\text{O}(4)$ соседнего лиганда Eddp . Это взаимодействие формирует centrosимметричные димеры $[\text{Cu}_2(\text{Eddp})_2]$ (рис. 1, *a*). Координация вокруг атома $\text{Cu}(1)$ оказывается квадратно-бипирамидальной, поскольку напротив атома $\text{O}(4)$, с другой стороны экваториального квадрата, находится атом $\text{Cl}(3)$ одной из молекул HgCl_2 на расстоянии от атома меди $3,227 \text{ \AA}$, характерном для аксиально-удлиненных хлорокупрат(II)-ионов (см. табл. 2) [14]. Здесь отметим, что в кристаллах **II** помимо молекул кристаллизационной воды присутствуют мономерные квадратно-пирамидальные комплексы $[\text{Cu}(\text{Eddp})(\text{H}_2\text{O})]$, в которых молекула воды находится в апикальном положении [10]. Длины связей $\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{N}$ в экваториальной плоскости, занимаемой лигандом Eddp , близки между собой для кристаллов **I** и **II**.

Атомы азота лиганда Eddp после координации у атома металла становятся асимметричными. В кристалле **I** они имеют одинаковую абсолютную конфигурацию в одном конкретном фрагменте $[\text{Cu}(\text{Eddp})]$.

Атомы ртути и хлора вместе с такими же атомами, но связанными с ними центром инверсии, объединены в centrosимметричные гексамеры $\text{Hg}_6\text{Cl}_{12}$ (см. рис. 1, *b*). Около каждого атома Hg есть два близкорасположенных атома Cl (расстояния $\text{Hg}-\text{Cl}$ в пределах $2,29-2,36 \text{ \AA}$), при этом углы $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$ составляют $155,3(1)$, $173,8(1)$ и $177,0(1)^\circ$ соответственно для $\text{Cl}(1)\text{Hg}(1)\text{Cl}(2)$, $\text{Cl}(5)\text{Hg}(3)\text{Cl}(6)$ и $\text{Cl}(3)\text{Hg}(2)\text{Cl}(4)$. Это позволяет утверждать, что в структуре имеются три неэквивалентные квази-молекулы HgCl_2 , между которыми есть слабые взаимодействия $\text{Hg}\cdots\text{Cl}$, формирующие гексамеры. Так, атомы $\text{Cl}(2)$ и $\text{Cl}(5)$ связывают два атома Hg , а атом $\text{Cl}(1)$ — три атома Hg (см. рис. 2). Наиболее возмущенной оказывается молекула $\text{Cl}(1)\text{Hg}(1)\text{Cl}(2)$, а наименее возмущенной — $\text{Cl}(3)\text{Hg}(2)\text{Cl}(4)$, поскольку у первой оба атома Cl участвуют в образовании гексамера, а у последней атомы Cl оказываются концевыми. Это обстоятельство объясняет приведенный выше ряд по возрастанию углов $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$, а также уменьшение среднего расстояния $\text{Hg}-\text{Cl}$ в том же ряду ($2,340$, $2,329$ и $2,310 \text{ \AA}$). Четыре центральных атома ртути гексамера ($\text{Hg}(1)$ и $\text{Hg}(3)$) лежат в одной плоскости по требованиям симметрии; отклонение атома $\text{Hg}(2)$ от этой плоскости равно $0,845 \text{ \AA}$. Таким образом, атомы ртути в гексамере образуют

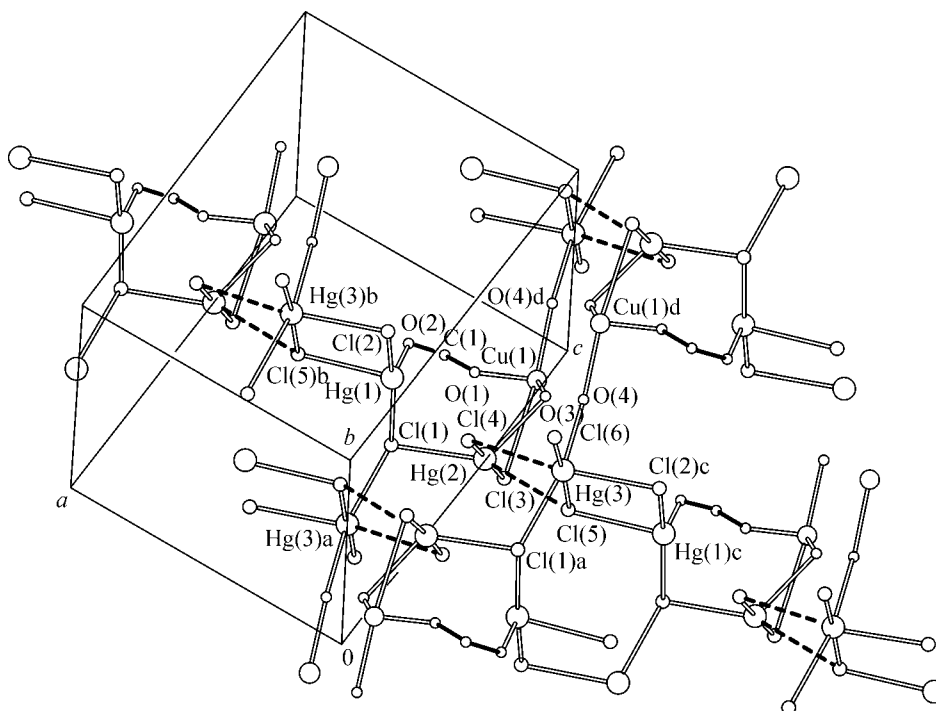


Рис. 2. Фрагмент слоя $[\text{Cu}(\text{Eddp}) \cdot (\text{HgCl}_2)_3]_n$ в структуре **I**.

Атомы азота и углерода, за исключением C(1), не показаны. Операции симметрии для эквивалентных атомов приведены в табл. 2

каркас в форме "кресла" (диэдрический угол составляет 166°). Отдельные гексамеры объединяются в бесконечные цепочки, параллельные оси X , посредством слабых связей $\text{Hg}(2) \cdots \text{Cl}(5)$ и $\text{Hg}(3) \cdots \text{Cl}(4)$. Эти связи обозначены штриховыми линиями на рис. 2.

Гексамеры $\text{Hg}_6\text{Cl}_{12}$ взаимодействуют также с димерами $[\text{Cu}_2(\text{Eddp})_2]$, образуя слои, параллельные плоскости XZ (см. рис. 2). Связь $\text{Cl}(3) \cdots \text{Cu}(1)$ уже упоминалась, кроме того, атомы ртути непосредственно связаны с атомами O(2), O(3) и O(4), причем длины этих дополнительных связей $\text{Hg} \cdots \text{O}$ имеют значения обычные для аминокарбоксилатных комплексов ртути(II) [15—18]. Один гексамер связан с четырьмя комплексными фрагментами $[\text{Cu}(\text{Eddp})]$, входящими в состав различных димеров; с другой стороны, каждый фрагмент $[\text{Cu}(\text{Eddp})]$ связан с тремя атомами ртути двух различных гексамеров. Взаимодействия $\text{Hg} \cdots \text{O}$ в пределах 2,50—2,60 Å были обнаружены также в некоторых хлоромеркуратах аминокарбоксилатов кобальта(III) [2, 19].

Ранее было определено строение аддуктов хлорида ртути и некоторых комплексов меди(II) с шиффовыми основаниями [3—5]. Как и **I**, это гетеробиметаллические комплексы, однако они имеют конечную димерную или тетрамерную структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. House D.A., Robinson W.T., McKee V. // *Coord. Chem. Rev.* – 1994. – **135**, N 1-2. – P. 533 – 585.
2. Бурштейн И.Ф., Позняк А.Л. // *Журн. неорганической химии.* – 1999. – **44**, № 9. – С. 1459 – 1467.
3. Atakol O., Arici C., Tahir M.N. et al. // *Acta Crystallogr.* – 1999. – **55C**, N 9. – P. 1416 – 1418.
4. Colon M.L., Qian S.Y., Vanderveer D., Bu X.R. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2004. – **357**, N 1. – P. 83 – 88.
5. Ercan I., Ercan F., Arici C., Atakol O. // *Acta Crystallogr.* – 2002. – **58C**, N 2. – P. m137 – m138.
6. Полякова И.Н., Позняк А.Л., Сергиенко В.С. // *Журн. неорганической химии.* – 2000. – **45**, № 12. – С. 1992 – 1995.
7. Цабель М., Позняк А.Л., Павловский В.И. // Там же. – 2005. – **50**, № 3. – С. 489 – 492.
8. Цабель М., Позняк А.Л., Павловский В.И. // Там же. – № 12. – С. 1991 – 2001.
9. Стельмашок В.Е., Позняк А.Л. // *Координационная химия.* – 1986. – **12**, № 7. – С. 882 – 885.

10. *Matovic Z.D., Pelosi G., Ianelli S. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 1998. – **268**, N 2. – P. 221 – 230.
11. *Altomare A., Burla M.C., Carnalli M. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – **32**, N 1. – P. 115.
12. *Sheldrick G.M.* SHELX-97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. – University of Göttingen, Germany, 1997.
13. *Spek A.L.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 2003. – **36**, N 1. – P. 7.
14. *Wei M., Willett R.D., Hipps K.W.* // *Inorg. Chem.* – 1996. – **35**, N 18. – P. 5300 – 5303.
15. *Alvarez-Larena A., Piniella J.F., Pons J. et al.* // *Z. Kristallogr.* – 1994. – **209**, B8. – P. 695.
16. *Albinati A., Gramlich V., Anderegg G. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 1998. – **274**, N 2. – P. 219 – 223.
17. *Иванов С.А., Мартыненко Л.И., Илюхин А.Б.* // *Журн. неорган. химии.* – 1998. – **43**, № 3. – С. 413 – 420.
18. *Matkovic-Galogovic D., Popovic J., Popovic Z. et al.* // *Acta Crystallogr.* – 2002. – **58C**, N 1. – P. m39 – m40.
19. *Бурштейн И.Ф., Позняк А.Л., Стополянская Л.В.* // *Координац. химия.* – 1999. – **25**, № 3. – С. 214 – 219.